

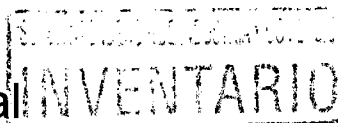


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



10-140648

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-140648-00000-0000

Fecha: 2010-11-10 11:44:43 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

PROCESO DE HIDROCRAQUEO QUE USA UNA ZEOLITA MODIFICADA

POR TRATAMIENTO BASICO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

IFP ENERGIES NOUVELLES

DOMICILIO

CEDEX, FRANCIA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ  
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-140648- -00000-0000

Fecha: 2010-11-10 11:44:43

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 2 PATENTES

Eve: 1 REGDEPOSITO

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 56

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

2

SOLICITANTE  
(71)

Nombre: IFP ENERGIES NOUVELLES

Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Francia.

Dirección: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau,  
92852 Rueil-Malmaison,  
Cedex,  
Francia

Domicilio: Cedex,  
Francia

IDENTIFICACIÓN

C.C.☐

C.E.☐

NIT☐

Otro☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE  
O APODERADO

Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: [clientes@cavelier.com](mailto:clientes@cavelier.com)

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.☒

C.E.☐

NIT☐

Otro☐

Cual

Número 35.456.344

T.P 23.555

4

INVENTOR (ES)  
(72)

1. Laurent SIMON

0034 Rue Louis Goux,  
Les Jardins Mirabeau,  
69100 Villeurbanne,  
Francia

2. Emmanuelle GUILLON

0048 Rue Charles de Gaulle,  
69390 Vourles,  
Francia

5

Título (54)

PROCESO DE HIDROCRAQUEO QUE USA UNA ZEOLITA MODIFICADA POR TRATAMIENTO BÁSICO

6

Clasificación Internacional (51)

A99Z 099/000

7

Prioridad

SI☒ NO☐

(33) País de Origen

FR

(32) Fecha

10 de noviembre de 2009

(31) Número de Solicitud

09/05.404

8

Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:

6 meses☐ 12 meses☐ 18 meses☒ Otro☐ Cual

9

Comprobante de pago No.: 10-89,946 Fecha: 25 de octubre de 2010

Comprobante de pago No.: 10-93,043 Fecha: 2 de noviembre de 2010

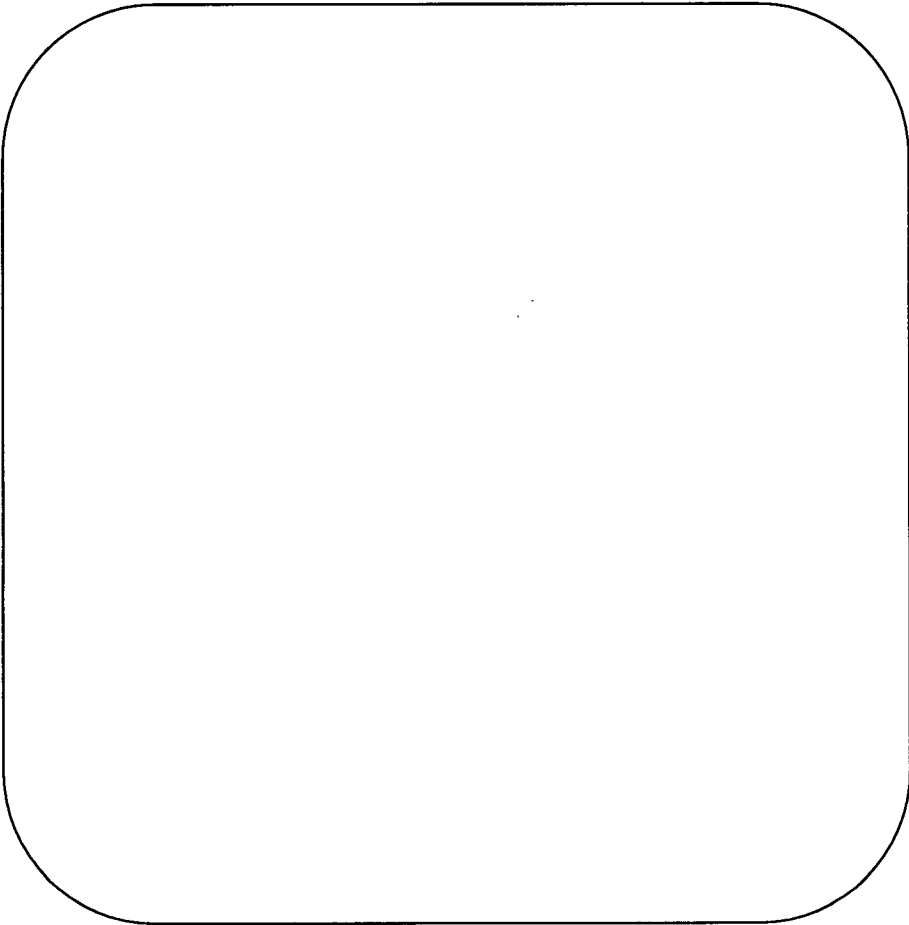
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 4 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$104.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad por \$ 155.000.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud si se reivindica prioridad.
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



3

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA : Luz Clemencia de Páez  
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

ASA

4

## **PATENTE**

**IFP Energies nouvelles**

### **PROCESO DE HIDROCRAQUEO QUE USA UNA ZEOLITA MODIFICADA POR TRATAMIENTO BÁSICO**

Inventores: Laurent Simon, Emmanuelle Guillon

#### **Resumen**

La presente invención describe un proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento que usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene por lo menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo de elementos VIB y los elementos no-preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usado solo o en una mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminizada y que tiene una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20, una fracción de peso inicial de átomos de la red extra-cristalina de aluminio mayor de 10%, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen mesoporo inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno mayor de  $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$  y un parámetro de red cristalina inicial  $a_0$  entre  $24,38 \text{ \AA}$  y  $24,30 \text{ \AA}$ , siendo modificada dicha zeolita por a) una etapa de tratamiento básico que comprende la mencionada mezcla de zeolita desaluminizada con una solución básica acuosa, y al menos una etapa c) de tratamiento térmico

## **Campo técnico**

La presente invención está relacionada con un proceso de hidroconversión y en particular con un proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento que usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene por lo menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado de los elementos del grupo VIB y los elementos no-preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usado solo o en una mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminizada teniendo una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20, una fracción de peso inicial de los átomos de la red extra-cristalina de aluminio mayor que 10%, relativa al peso total del aluminio presente en la zeolita, un volumen mesoporo inicial medido por porosimetría de nitrógeno mayor de  $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$ , y un parámetro inicial de la red cristalina  $a_0$  entre  $24,38 \text{ \AA}$  y  $24,30 \text{ \AA}$ , siendo modificada dicha zeolita por a) una etapa de tratamiento básico consistente de la mezcla de la mencionada zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, y al menos una etapa c) de tratamiento térmico, estando dicho catalizador en fase sulfuro.

En particular, la invención se relaciona con el hidrocrackeo de alimentaciones de hidrocarburo que contienen, por ejemplo, compuestos aromáticos, y/o olefínicos y/o nafténicos y/o parafínicos, además de las alimentaciones que se originan del proceso Fischer-Tropsch y que opcionalmente contienen metales, y/o nitrógeno, y/o oxígeno y/o azufre.

El objetivo del proceso de hidrocrackeo es esencialmente la producción de destilados medios, por ejemplo, un corte de querosén con un punto de ebullición entre  $150$  y  $250^\circ\text{C}$ , y un corte de gasóleo con un punto de ebullición entre  $250$  y  $380^\circ\text{C}$ .

## **Antecedentes**

El hidrocrackeo de fracciones pesadas de petróleo es un proceso de refinación muy importante, el cual hace posible producir, a partir de alimentaciones pesadas excedentes que no son fáciles de mejorar, fracciones más livianas tales como

gasolinas, combustible para aviación y gasóleos livianos que el refinador requiere para adaptar su producción a la estructura de la demanda. Ciertos procesos de hidrocrackeo también pueden dar un residuo altamente purificado, el cual puede proveer una excelente base para aceites lubricantes. En relación al craqueo catalítico, la ventaja del hidrocrackeo catalítico es que suministra destilados medios de muy buena calidad. Contrariamente, la gasolina producida tiene un número octano más bajo que aquella resultante del craqueo catalítico.

El hidrocrackeo es un proceso que deriva su flexibilidad de tres elementos principales, a saber, las condiciones de operación usadas, los tipos de catalizador usados y el hecho de que el hidrocrackeo de las alimentaciones de hidrocarburo se pueden llevar a cabo en una o dos etapas.

Los catalizadores para hidrocrackeo usados en los procesos de hidrocrackeo son todos del tipo bi-funcional que combinan una función ácida con una función hidrogenante. Soportes, cuyas áreas superficiales están generalmente en el rango desde 150 hasta 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y tienen una acidez superficial, tales como alúminas halogenadas (en particular cloradas o fluoradas), combinaciones de óxidos de borón y de aluminio, sílica-alúminas amorfas y zeolitas, suplen la función ácida. La función hidrogenante la suplen bien uno o más metales del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos, o una combinación de al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica y al menos un metal del grupo VIII.

La distancia entre las dos funciones – ácida e hidrogenante – es uno de los parámetros que gobiernan la actividad y selectividad del catalizador. Una función ácida débil y una función hidrogenante fuerte producen catalizadores de baja actividad, que trabajan generalmente a alta temperatura (mayor de o igual a 390-400°C), y a una baja velocidad espacial horaria (HSV, por sus siglas en inglés, expresada en volumen de alimentación a ser tratada por unidad de volumen de catalizador y por hora, es generalmente menor que o igual a 2), pero tiene buena selectividad para destilados medios (querosén para aviación y gasóleos). Contrariamente, una función ácida fuerte y una función hidrogenante débil

producen catalizadores que son activos, pero tienen una selectividad más pobre hacia los destilados medios.

Un tipo de catalizador de hidro craqueo convencional está basado en soportes amorfos que son moderadamente ácidos, tales como por ejemplo, sílica-alúminas. Estos sistemas son usados para producir destilados medios de buena calidad, y opcionalmente, bases lubricantes. Estos catalizadores son usados, por ejemplo, en procesos de una sola etapa. Un inconveniente de estos catalizadores basados en un soporte amorfo es su baja actividad.

Por su parte, los catalizadores que comprenden por ejemplo zeolita Y del tipo estructural FAU (tipo Faujasita) despliegan una actividad catalítica que es mayor que aquélla de las sílica-alúminas, pero tienen una selectividad menor hacia los destilados medios (combustible para aviación y gasóleos). Esta diferencia es atribuida a la diferencia en fuerza de los sitios ácidos en los dos tipos de materiales.

La modificación de zeolitas por tratamiento alcalino es un proceso que ha sido investigado en la literatura que es de dominio público. Este proceso de modificación por tratamiento alcalino hace posible crear mesoporosidad en ciertos tipos de zeolitas tales como la zeolita microporosa ZSM-5 en Ogura *et al.*, *Applied Catal. A: General*, 219 (2001) 33, Groen *et al.*, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 53, y Groen *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 29, FER en Groen *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 29, MOR en Groen *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 29 y Groen *et al.*, *J. Catal.* 243 (2006) 212 o zeolita BEA, Groen *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69 (2004) 29, Groen *et al.*, *J. Catal.* 243 (2006) 212 y Groen *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 93 y los catalizadores obtenidos fueron usados para varias reacciones catalíticas. Estos estudios muestran que el tratamiento alcalino hace posible retirar átomos de sílice de la estructura, creando así la mesoporosidad. La creación de la mesoporosidad, al mismo tiempo que se mantiene la cristalinidad y

las propiedades ácidas de la zeolita, está identificada en estas publicaciones como conectada con la relación molar general Si/Al de las zeolitas, estando el rango general óptimo de la relación Si/Al entre 20 y 50. De hecho, fuera de este rango de relación general Si/Al entre 20 y 50, y por ejemplo para una relación general Si/Al menor de 20, la estructura de la zeolita es muy estable debido a la presencia de un gran número de átomos de aluminio, los cuales previenen la extracción de átomos de sílice y por consiguiente la creación de mesoporosidad adicional.

### **Beneficios de la invención**

La zeolita Y desaluminizada contiene mesoporos, creados mediante la extracción de átomos de aluminio de la estructura de la zeolita. La presencia de mesoporos hace posible mejorar la selectividad para los destilados medios de catalizadores de hidrocrackeo que usa dicha zeolita, facilitando la difusión de los productos de reacción primaria (combustibles para la aviación y gasóleos) y limitando así el sobre-craqueo de productos livianos. Sin embargo, la extracción de átomos de aluminio de la estructura disminuye la acidez Brønsted de dicha zeolita y por consiguiente su actividad catalítica. La ganancia en la selectividad para los destilados medios conectado con la mesoporosidad de la zeolita se obtiene por consiguiente a expensas de la actividad catalítica.

La investigación llevada a cabo por el solicitante sobre la modificación de numerosas zeolitas y sólidos microporosos cristalinos y fases activas hidrogenantes lo condujeron a descubrir que, sorpresivamente, un catalizador usado en un proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, comprende una fase activa que contiene al menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo de elementos VIB y los elementos no-preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usado solo o en una mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminizada y contiene una fracción de peso específico de átomos de aluminio extra-cristalinos, siendo modificada dicha zeolita por a) una etapa de tratamiento básico consistente de mezclar dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa que

hace posible retirar los átomos de sílice de la estructura e insertar átomos de aluminio extra-cristalinos en la estructura de la zeolita, y al menos una etapa c) del tratamiento térmico, siendo dicho catalizador, un catalizador de fase sulfuro, que hace posible obtener una mayor actividad, por ejemplo, un mayor nivel de conversión, en hidrocrackeo y/o en hidrotratamiento, y una mayor selectividad para los destilados medios (querosén y gasóleos).

Sin estar atado a teoría alguna, el tratamiento básico de la zeolita desaluminizada que contiene una fracción de peso específico inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos permite la creación de mesoporos que forman una red de mesoporos interconectados hasta tan lejos como la superficie de cristales de zeolita, por desilicación, es decir, por extracción de átomos de sílice de la estructura de la zeolita inicial. La creación de la mesoporosidad accesible desde la superficie externa de los cristales de zeolita, que promueve la difusión inter-cristalina de moléculas, hace posible para un catalizador que usa la mencionada zeolita modificada de acuerdo a la invención, usada en un proceso para la producción de destilados medios, obtener una selectividad más alta para los destilados medios. Además, el tratamiento básico también permite la realuminización, es decir, la reintroducción de al menos una proporción de átomos de aluminio extra-cristalinos presentes en la zeolita inicial en la estructura de la zeolita modificada, haciendo posible aumentar la acidez Brønsted de la zeolita modificada por dicha realuminización, lo cual se refleja, para un catalizador que usa la mencionada zeolita modificada de acuerdo a la invención, en propiedades catalíticas mejoradas, por ejemplo, una mejor conversión.

Un objetivo de la invención es por consiguiente suplir un proceso para hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos que usa un catalizador basado en una zeolita modificada por un tratamiento básico que hace posible alcanzar un grado más alto de conversión así como una mejor selectividad para los destilados medianos.

Otro objetivo de la invención es suplir un proceso para la modificación de una zeolita Y desaluminizada que comprende a) una etapa de tratamiento básico consistente de la mezcla de dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución básica acuosa una solución de compuestos básicos seleccionados entre bases alcalinas y bases fuertes no-alcalinas, siendo dicha etapa a) realizada a una temperatura entre 40 y 100°C y con una duración de entre 5 minutos y 5 horas y al menos una etapa c) de tratamiento térmico realizado a una temperatura entre 200 y 700°C.

Otro objetivo de la invención es suplir un catalizador que tenga una fase activa que comprenda al menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo de elementos VIB y los elementos no preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usada solo o en una mezcla, y un soporte comprendiendo al menos una zeolita Y desaluminizada que tenga una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extracristalinos mayor de 10%, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen inicial mesoporo medido por porosimetría de nitrógeno mayor que 0,07 ml.g<sup>-1</sup>, y un parámetro inicial de la red cristalina  $a_0$  entre 24,38 Å y 24,30 Å, siendo modificada dicha zeolita por un proceso de modificación que comprende a) una etapa de tratamiento básico consistente de la mezcla de la mencionada zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución básica acuosa una solución de componentes básicos seleccionados de bases alcalinas y bases fuertes no-alcalinas, siendo dicha etapa a) realizada a una temperatura entre 40 y 100°C y con una duración entre 5 minutos y 5 horas y al menos una etapa c) del tratamiento térmico realizado a una temperatura entre 200 y 700°C, estando dicho catalizador en fase sulfuro.

#### **Descripción detallada del catalizador de acuerdo a la invención**

De acuerdo a la invención, el proceso usa un catalizador que comprende una fase activa que comprende al menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado de los elementos del grupo VIB y del grupo de los elementos no-

11

preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usado solo o en una mezcla, estando dicho catalizador en fase sulfuro.

#### La fase hidrogenante

Preferiblemente, los elementos del grupo VIB de la tabla periódica son seleccionados del grupo formado por tungsteno y molibdeno, usados solos o en una mezcla. De acuerdo a una realización preferida, el elemento hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica, es molibdeno. De acuerdo a otra realización preferida, el elemento hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo formado por los elementos del grupo VIB de la tabla periódica es el tungsteno.

Preferiblemente, los elementos no-preciosos del grupo VIII de la tabla periódica son seleccionados del grupo formado por cobalto y níquel, usados solos o en una mezcla. De acuerdo a una realización preferida, el elemento hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo formado por los elementos no-preciosos del grupo VIII es el cobalto. De acuerdo a otra realización preferida, el elemento hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo formado por elementos no-preciosos del grupo VIII, es el níquel.

Preferiblemente, dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no precioso del grupo VIII, siendo seleccionados los elementos no preciosos del grupo VIII del grupo formado por cobalto y níquel, usados solos o en una mezcla, y siendo seleccionados los elementos del grupo VIB del grupo formado por el tungsteno y el molibdeno, usados solos o en mezcla.

Las siguientes combinaciones de metales se usan ventajosamente: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, siendo las combinaciones preferidas: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, cobalto-tungsteno, níquel-tungsteno, y aún más ventajosamente níquel-molibdeno y níquel-tungsteno.

En el caso en que el catalizador comprenda al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no-precioso del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB, en óxido equivalente, estará ventajosamente entre 5 y 40 % en peso en relación al peso total de dicho catalizador, preferiblemente entre 10 y 35% en peso y muy preferiblemente entre 15 y 30% en peso y el contenido de metal no-precioso del grupo VIII, en óxido equivalente, estará ventajosamente entre 0.5 y 10 % en peso en relación al peso total del mencionado catalizador, preferiblemente entre 1 y 8% en peso y muy preferiblemente entre 1,5 y 6 % en peso.

También es posible usar combinaciones de tres metales por ejemplo níquel-cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno-tungsteno, níquel-cobalto-tungsteno.

Las siguientes combinaciones de metales son usadas ventajosamente: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno, níquel-niobio-tungsteno, cobalto-niobio-tungsteno, siendo las combinaciones preferidas: níquel-niobio-molibdeno, cobalto-niobio-molibdeno. También es posible usar combinaciones de cuatro metales, por ejemplo, níquel-cobalto-niobio-molibdeno.

El catalizador también puede contener ventajosamente:

- desde 0 a 20 % en peso, preferiblemente desde 0,1 a 15 % en peso y aún más preferiblemente desde 0,1 a 10 % en peso, en relación al peso total del catalizador, de al menos un elemento de dopaje seleccionado del grupo constituido por sílice, boro y fósforo, sin incluir el sílice contenido en la estructura de la zeolita y opcionalmente
- desde 0 a 60 % en peso, preferiblemente desde 0,1 a 50 % en peso, y aún más preferiblemente desde 0,1 a 40 % en peso, en relación al peso total del catalizador, de al menos un elemento seleccionado del grupo VB y preferiblemente niobio y también opcionalmente
- desde 0 a 20 % en peso, preferiblemente desde 0,1 a 15 % en peso y aún más preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, en relación al peso total del

catalizador, de al menos un elemento seleccionado del grupo VIIA, preferiblemente flúor.

De acuerdo a la invención, el catalizador usado en el proceso acorde a la invención tiene un soporte que comprende al menos una zeolita modificada de acuerdo a la invención y ventajosamente una matriz mineral porosa del tipo óxido; dicho soporte comprende y está constituido preferiblemente por:

- 0,1 a 99,8 % en peso, preferiblemente desde 0,1 a 80 % en peso, aún más preferiblemente 0,1 a 70 % en peso, y muy preferiblemente 0,1 a 50 % en peso de la zeolita modificada de acuerdo a la invención relativa al peso total del catalizador.
- 0,2 a 99,9 % en peso, preferiblemente desde 20 a 99,9% en peso, más preferiblemente desde 30 a 99,9 % en peso, y muy preferiblemente desde 50 a 99,9 % en peso, en relación al peso total del catalizador, de al menos una matriz mineral porosa del tipo óxido.

#### La zeolita de acuerdo a la invención

De acuerdo a la invención, la zeolita usada inicialmente, adecuada para la aplicación del soporte catalizador usado en el proceso para hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, es zeolita Y desaluminizada (USY) del tipo estructural FAU.

De acuerdo a la invención, la zeolita Y inicial desaluminizada adecuada para la aplicación del soporte del catalizador usado en el proceso para hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, tiene, antes de ser modificada, un relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20,0, preferiblemente entre 2,6 y 12,0 y más preferiblemente entre 2,7 y 10,0, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos mayor de 10%, preferiblemente mayor de 20% y más preferiblemente mayor de 30 % en peso relativa al peso total del aluminio presente en la zeolita, un volumen mesoporo inicial medido por porosimetría de nitrógeno mayor que 0,07 ml.g<sup>-1</sup>,

preferiblemente mayor que  $0,10 \text{ ml.g}^{-1}$ , y más preferiblemente mayor que  $0,13 \text{ ml.g}^{-1}$  y un parámetro inicial de la red cristalina  $a_0$  entre  $24,38 \text{ \AA}$  y  $24,30 \text{ \AA}$ .

Preferiblemente, la zeolita Y inicial desaluminizada adecuada para la aplicación del soporte catalizador usado en el proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de acuerdo a la invención tiene, antes de ser modificada, un volumen inicial microporo medido por un porosimetría de nitrógeno mayor de  $0,20 \text{ ml.g}^{-1}$ , y preferiblemente mayor de  $0.25 \text{ ml.g}^{-1}$ .

De acuerdo a la invención, la zeolita Y inicial desaluminizada ya nombrada tiene una relación atómica Si/Al inicial general entre 2,5 y 20,0 preferiblemente entre 2,6 y 12,0 y más preferiblemente entre 2,7 y 10,0, siendo medida dicha relación atómica general Si/Al con fluorescencia de rayos-X (XF) y teniendo una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos medidos por RMN (Resonancia Magnética Nuclear) del aluminio que es mayor de 10%, preferiblemente mayor de 20% y más preferiblemente mayor de 20% y más preferiblemente mayor aún de 30 % en peso en relación al peso total del aluminio presente en la zeolita, que es obtenido por desaluminización de una zeolita Y del tipo estructural FAU por cualquier método de desaluminización conocido por una persona experimentada en la materia.

#### Producción de la zeolita Y inicial desaluminizada

La zeolita Y del tipo estructural FAU, la cual está ventajosamente en la forma NaY después de la síntesis, puede experimentar ventajosamente uno o más intercambios de iones antes de experimentar la etapa de desaluminización.

El tratamiento de desaluminización de la zeolita Y del tipo estructural FAU generalmente teniendo una relación atómica general Si/Al después de la síntesis entre 2,3 y 2,8 se puede llevar a cabo ventajosamente mediante un tratamiento térmico en la presencia de vapor de agua (también llamado *steaming*) y/o por uno o más ataques ácidos realizados ventajosamente por tratamiento con una solución acuosa de ácido orgánico o mineral.

Preferiblemente, la desaluminización se lleva a efecto mediante un tratamiento térmico seguido por uno o más ataques ácidos o solamente por uno o más ataques ácidos.

Preferiblemente, el tratamiento térmico en la presencia de vapor al cual se somete la zeolita Y se realiza a una temperatura entre 200 y 900°C, preferiblemente entre 300 y 900°C, aún más preferiblemente entre 400 y 750°C. La duración de dicho tratamiento térmico es ventajosamente mayor de o igual a 0,5 horas, preferiblemente entre 0,5 horas y 24 horas, y muy preferiblemente entre 1 hora y 12 horas. El porcentaje en volumen del vapor de agua durante el tratamiento térmico está ventajosamente entre 5 y 100%, preferiblemente entre 20 y 100%, más preferiblemente entre 40 y 100%. La fracción de volumen distinta de vapor opcionalmente presente es formada de aire. El flujo de gas formado de vapor y opcionalmente de aire está ventajosamente entre 0,2 L/h/g y 10 L/h/g de zeolita Y.

El tratamiento térmico hace posible extraer los átomos de aluminio de la estructura de la zeolita Y mientras conserva sin cambios la relación atómica general Si/Al de la zeolita.

El tratamiento térmico en la presencia de vapor se repite ventajosamente tantas veces como sea necesario para obtener la zeolita Y inicial desaluminizada, adecuada para la aplicación del soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo con la invención que tiene las características deseadas y en particular una fracción en peso de átomos de aluminio extra-cristalinos que representan más del 10% en peso en relación al peso total del aluminio presente en la zeolita mencionada. El número de tratamientos térmicos es ventajosamente menor que 4 y preferiblemente se realiza un solo tratamiento térmico, al final del cual la fracción de peso inicial de los átomos de aluminio extra-reticular se mide mediante RMN del aluminio.

Para realizar la desaluminización de la mencionada zeolita Y, y para ajustar la relación atómica general Si/Al de la zeolita Y desaluminizada hasta un valor entre 2,5 y 20 de acuerdo a la invención, se requiere una selección apropiada y control

de las condiciones operativas de cada etapa de ataque ácido. En particular, la temperatura a la cual se lleva a cabo el tratamiento con solución acuosa de ácido mineral u orgánico, la naturaleza y concentración del ácido usado, la relación de la cantidad de solución ácida con el peso de zeolita tratado, la duración del tratamiento por ataque ácido y el número de tratamientos realizados son parámetros significativos para la aplicación de cada etapa de ataque ácido.

El ácido seleccionado para la aplicación de dicho ataque de ácido es ventajosamente un ácido mineral o un ácido orgánico; preferiblemente el ácido es un ácido mineral seleccionado entre el ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ , ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  y ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Muy preferiblemente, el ácido es ácido nítrico. Cuando se usa un ácido orgánico para ataque ácido, se prefiere el ácido acético  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

Preferiblemente, el tratamiento por ataque ácido de la zeolita Y con una solución acuosa de un ácido mineral o de un ácido orgánico se realiza a una temperatura entre  $30^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $50^\circ\text{C}$  y  $120^\circ\text{C}$ , y más preferiblemente entre  $60^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ . La concentración de ácido en la solución acuosa está ventajosamente entre 0,05 y 20 moles. $\text{L}^{-1}$ , preferiblemente entre 0,1 y 10 moles. $\text{L}^{-1}$ , y más preferiblemente entre 0,5 y 5 moles. $\text{L}^{-1}$ . La relación del volumen de solución ácida V en ml respecto al peso W de zeolita Y tratada en gramos está ventajosamente entre 1 y 50, y preferiblemente entre 2 y 20. La duración del ataque ácido es ventajosamente mayor de 1 hora, preferiblemente entre 2 horas y 10 horas, y más preferiblemente entre 2 y 8 horas. El número de tratamientos sucesivos del ataque ácido de zeolita Y con una solución ácida acuosa, es ventajosamente menos de 4. En el caso en que se realicen varios tratamientos sucesivos de ataque ácido, se pueden usar soluciones acuosas de ácido mineral u orgánico con diferentes concentraciones.

Para ajustar la relación atómica general Si/Al de zeolita Y desaluminizada a un valor entre 2,5 y 20, se mide dicha relación mediante fluorescencia de rayos-X al final de cada tratamiento de ataque ácido que sea llevado a cabo.

Después de realizar los tratamientos de ataque ácido, se lava entonces cuidadosamente la zeolita con agua destilada y después se seca a una temperatura entre 80 y 140°C por una duración entre 10 y 48 horas.

El tratamiento por ataque ácido hace posible extraer tanto átomos de aluminio de la estructura como extraer los átomos de aluminio de los poros de la zeolita sólida. Así, la relación atómica general Si/Al de la zeolita Y desaluminizada obtenida aumenta a un valor entre 2,5 y 20, siendo dicha zeolita adecuada para la aplicación de soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención.

Más aún, dicha zeolita Y inicial desaluminizada obtenida, y adecuada para la aplicación como soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención, tiene un volumen mesoporo inicial después de la desaluminización medido mediante porosimetría con nitrógeno mayor de 0,07 ml.g<sup>-1</sup>, preferiblemente mayor de 0,10 ml.g<sup>-1</sup> y preferiblemente mayor de 0,13 ml.g<sup>-1</sup>, la creación de la mesoporosidad resultante de la extracción de átomos de aluminio de los poros de la zeolita sólida y un parámetro inicial de red cristalina  $a_0$  entre 24,38 Å y 24,30 Å.

Dicha zeolita Y inicial desaluminizada obtenida ventajosamente también tiene un volumen microporo inicial medido mediante porosimetría con nitrógeno mayor de 0,20 ml.g<sup>-1</sup>, y preferiblemente mayor de 0,25 ml.g<sup>-1</sup>.

Los volúmenes microporo y mesoporo de la zeolita Y desaluminizada se miden mediante adsorción / desorción de nitrógeno y la constante reticular de la zeolita se mide mediante difracción de rayos X (DRX).

Otro objetivo de la presente invención es un proceso para modificar una zeolita Y desaluminizada que comprende a) una etapa de tratamiento básico consistente de mezclar dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, dicha solución básica acuosa es una solución de compuestos básicos seleccionados de bases alcalinas y bases fuertes no alcalinas, dicha etapa a) se lleva a cabo a una temperatura entre 40 y 100°C y por una duración entre 5 minutos y 5 horas y al

menos una etapa c) de tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura entre 200 and 700°C.

Proceso para modificar la zeolita Y inicial desaluminizada de acuerdo a la invención.

De acuerdo a la invención, la zeolita Y inicial desaluminizada adecuada para la aplicación del soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención se modifica mediante un proceso de modificación específico que comprende a) una etapa de tratamiento básico consistente de mezclar dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución básica acuosa una solución de compuestos básicos seleccionados de bases alcalinas y bases fuertes no-alcalinas, siendo dicha etapa a) realizada a una temperatura entre 40 y 100°C y por una duración entre 5 minutos y 5 horas y al menos una etapa c) de tratamiento térmico llevada a cabo a una temperatura entre 200 y 700°C.

La etapa a) del tratamiento básico hace posible retirar los átomos de sílice de la estructura e insertar átomos de aluminio extra-cristalizados en la estructura.

De acuerdo a la invención, el proceso para modificar dicha zeolita Y inicial desaluminizada comprende etapa única a) de tratamiento básico consistente de mezclar la zeolita USY desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución acuosa, una solución de compuestos básicos seleccionados de bases alcalinas y bases fuertes no-alcalinas, dicha etapa a) realizada a una temperatura entre 40 y 100°C y por una duración entre 5 minutos y 5 horas.

Los compuestos básicos seleccionados entre las bases alcalinas son seleccionados preferiblemente de carbonatos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalino, los cationes alcalinos de los carbonatos de metales alcalinos y de hidróxidos de metales alcalinos pertenecientes ventajosamente a los grupos IA o IIA de la tabla periódica y las bases fuertes no alcalinas son seleccionadas

preferiblemente de amonios cuaternarios usados solos o en mezcla, y preferiblemente la base fuerte no-alcalina es hidróxido de tetra-metil-amonio.

Dichos cationes alcalinos de carbonatos de metales alcalinos y de hidróxidos de metales alcalinos pertenecientes ventajosamente a los grupos IA o IIA de la tabla periódica son seleccionados preferiblemente de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y muy preferiblemente dicho catión es el catión  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ .

Preferiblemente, la solución acuosa es una solución de carbonato de sodio o de hidróxido de sodio y más preferiblemente la solución acuosa es una solución de hidróxido de sodio.

Dicha solución básica acuosa tiene una concentración entre 0,001 moles/L y 12 moles/L, preferiblemente una concentración entre 0,005 moles/L y 11 moles/L y aún más preferiblemente una concentración entre 0,01 moles/L y 9 moles/L.

De acuerdo a la invención, la etapa a) del tratamiento básico del proceso para modificar la mencionada zeolita USY inicial desaluminizada se realiza bajo condiciones de temperatura entre 40 y 100°C (reflujo) y preferiblemente entre 40 y 90°C y por una duración entre 5 minutos y 5 horas, preferiblemente entre 15 minutos y 4 horas y aún más preferiblemente entre 15 minutos y 3 horas.

Al completar el tratamiento básico de dicha zeolita, la solución se enfría rápidamente a temperatura ambiente y entonces la mencionada zeolita se separa del líquido por cualquier técnica conocida por una persona experimentada en la materia. La separación se puede realizar por medio de filtración o centrifugación, y preferiblemente por centrifugación. Entonces se lava la zeolita USY modificada obtenida con agua destilada a una temperatura entre 20 y 100°C y preferiblemente a una temperatura entre 40 y 80°C y muy preferiblemente a 50°C y se seca a una temperatura entre 80 y 150°C y preferiblemente entre 100 y 130°C y muy preferiblemente a 120°C.

En el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consista en mezclar dicha zeolita Y inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos

seleccionados entre bases alcalinas, la zeolita contenida en el soporte catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención, contendrá, al final de la etapa a) del proceso de modificación, una fracción parcial o completa de iones alcalinos en la posición catiónica.

En el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consista en mezclar dicha zeolita Y inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos seleccionados entre bases no-alcalinas, la zeolita contenida en el soporte catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención, contendrá al final de la etapa a) del proceso de modificación una fracción parcial o completa de iones de amonio cuaternario en la posición catiónica.

Durante la etapa a) del tratamiento básico del proceso para modificar la zeolita Y inicial desaluminizada de acuerdo a la invención, se extrae una proporción de átomos de sílice contenida en la estructura de dicha zeolita, un fenómeno llamado desilicación, creando vacíos en la estructura y la formación de mesoporosidad y/o permitiendo la reinserción de al menos una proporción de la fracción de átomos de aluminio extra-cristalinos presentes en dicha zeolita Y inicial desaluminizada, en lugar de los átomos de sílice extraídos por desilicación y permitiendo así la formación de nuevos sitios ácidos Brønsted. Este segundo fenómeno se llama re-aluminización.

En el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consista en mezclar la mencionada zeolita USY inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de componentes básicos seleccionados de base alcalinas y preferiblemente seleccionadas de carbonatos de metales alcalinos y de hidróxidos de metales alcalinos y muy preferiblemente con una solución de hidróxido de sodio (NaOH), el proceso para modificar dicha zeolita USY desaluminizada incluirá una etapa b) de al menos un intercambio parcial o completo de los mencionados cationes alcalinos pertenecientes a los grupos IA y IIA de la tabla periódica introducidos durante la etapa a) y presentes en la posición catiónica, con cationes  $\text{NH}_4^+$  y preferiblemente cationes  $\text{Na}^+$  con cationes  $\text{NH}_4^+$ .

El intercambio parcial o completo de los cationes alcalinos con  $\text{NH}_4^+$  significa intercambio desde 80 a 100%, preferiblemente 85 a 99,5% y más preferiblemente 88 a 99% de dichos cationes alcalinos con cationes  $\text{NH}_4^+$ . La cantidad de cationes alcalinos remanentes y preferiblemente la cantidad de cationes  $\text{Na}^+$  remanentes en la zeolita modificada, relativa a la cantidad de cationes de  $\text{NH}_4^+$  presentes inicialmente en la zeolita están, al final de la etapa b), ventajosamente entre 0 y 20%, preferiblemente entre 0,5 y 15% y preferiblemente entre 1 y 12%.

Preferiblemente, para esta etapa, se realizan varios intercambio(s) de iones con una solución que contiene al menos una sal de amonio seleccionada entre el clorato, sulfato, nitrato, fosfato de amonio, o sales de acetato con el objeto de remover, al menos en parte, los cationes alcalinos y preferiblemente los cationes  $\text{Na}^+$  presentes en la zeolita. Preferiblemente, la sal de amonio es nitrato de amonio,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Así, el contenido de cationes alcalinos remanentes y preferiblemente de cationes  $\text{Na}^+$  en la zeolita modificada al final de la etapa b) es preferiblemente tal que la relación molar de catión alcalino a aluminio y preferiblemente la relación molar  $\text{Na}/\text{Al}$  está entre 0,2:1 y 0:1, preferiblemente entre 0,15:1 y 0,005:1, y más preferiblemente entre 0,12:1 y 0,01:1.

La relación  $\text{Na}/\text{Al}$  deseada se obtiene ajustando la concentración de  $\text{NH}_4^+$  de la solución catiónica de intercambio, la temperatura de intercambio catiónico y el número de intercambio catiónico. La concentración de  $\text{NH}_4^+$  en la solución varía ventajosamente entre 0,01 y 12 moles/L, y preferiblemente entre 1 y 10 moles/L. La temperatura de la etapa de intercambio está ventajosamente entre 20 y 100°C, preferiblemente entre 60 y 95°C, preferiblemente entre 60 y 90°C, más preferiblemente entre 60 y 85°C y aún más preferiblemente entre 60 y 80°C. El número de intercambio catiónico varía ventajosamente entre 1 y 10 y preferiblemente entre 1 y 4.

En el caso en que la etapa a) de tratamiento básico de mezclar dicha zeolita USY inicial desaluminizada con una solución acuosa de compuestos básicos

seleccionados de bases fuertes no-alcalinas preferiblemente seleccionadas de amonios cuaternarios usados solos o en una mezcla y preferiblemente la base fuerte no alcalina es hidróxido de tetra-metil-amonio, la zeolita modificada obtenida de la etapa a) contiene una fracción parcial o completa de iones amonio cuaternarios en la posición catiónica.

En este caso, el proceso para modificar dicha zeolita USY inicial desaluminizada ventajosamente no incluye la etapa b) de al menos un intercambio intermedio parcial o completo, y la zeolita modificada obtenida de la etapa a) se somete directamente a la etapa e) de tratamiento térmico. De acuerdo a la invención, el proceso para la modificación de la zeolita Y inicial desaluminizada entonces tiene al menos una etapa c) de tratamiento térmico.

En el caso en que la etapa a) de tratamiento básico consista en mezclar dicha zeolita USY inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de un compuesto seleccionado de bases alcalinas y preferiblemente seleccionado de carbonato de metales alcalinos y de hidróxidos de metales alcalinos y muy preferiblemente con una solución de hidróxido de sodio (NaOH), la etapa e) de tratamiento térmico permite, al mismo tiempo, el secado y la conversión de los cationes  $\text{Na}_4^+$  durante la etapa b) a protones.

En el caso en que la etapa a) de tratamiento básico consiste en mezclar dicha zeolita USY inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos seleccionados de bases fuertes no alcalinas y seleccionadas preferiblemente de amonios cuaternarios usados solos o en una mezcla y siendo preferiblemente la base fuerte no alcalina hidróxido de tetra-metil-amonio, la etapa e) de tratamiento térmico permite, al mismo tiempo, secado y la descomposición de los cationes de amonio cuaternario en la posición de contra iones y la formación de protones.

En todos los casos, al final de dicha etapa c) de tratamiento térmico, los protones de la zeolita están parcial o completamente regenerados.

La etapa c) de tratamiento térmico de acuerdo a la invención se lleva a cabo a una temperatura entre 200 y 700°C, y preferiblemente entre 300 y 500°C. Dicha etapa

de tratamiento térmico se implementa ventajosamente bajo aire, bajo oxígeno, bajo hidrógeno, bajo nitrógeno o bajo argón y bajo una mezcla de nitrógeno y argón. La duración de dicho tratamiento está ventajosamente entre 1 y 5 horas.

Otro objetivo de la presente invención es una zeolita Y desaluminizada modificada obtenida mediante el proceso para modificación de acuerdo a la invención.

Al final del proceso de modificación de acuerdo a la invención, la zeolita modificada final implementada en el soporte del catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención tiene ventajosamente un volumen de mesoporo final medido mediante porosimetría con nitrógeno al menos 10% mayor en relación al volumen de mesoporo inicial y preferiblemente al menos 20% mayor en relación al volumen de mesoporo inicial de la zeolita USY inicial desaluminizada, un volumen de microporo final medido por porosimetría con nitrógeno que no debe disminuir en más de 40%, preferiblemente en más de 30% y preferiblemente en más de 20% en relación al volumen de microporo inicial de dicha zeolita USY inicial desaluminizada, una acidez Brønsted mayor de 10% y preferiblemente mayor de 20% en relación a la acidez Brønsted de la zeolita Y inicial desaluminizada y un parámetro final de red cristalina  $a_0$  mayor que el parámetro inicial de red cristalina  $a_0$  de la zeolita Y inicial desaluminizada.

Al final del proceso para la modificación de la zeolita Y desaluminizada de acuerdo a la invención, el significado del incremento del volumen mesoporo de la zeolita modificada resultante y el mantenimiento de un volumen microporo significativo relativa a la zeolita Y inicial desaluminizada refleja la creación de mesoporosidad adicional por desilicación.

Más aún, el incremento en la acidez Brønsted de la zeolita final modificada relativa a la zeolita Y inicial desaluminizada es evidencia de la reintroducción de átomos de aluminio extra-cristalinos en la estructura de la zeolita, es decir, el fenómeno de la realuminización.

### La matriz mineral porosa amorfa o pobremente cristalizada del tipo óxido

El soporte catalizador usado en el proceso de hidrocraqueo y/o hidrotratamiento de acuerdo a la invención ventajosamente contiene una matriz mineral porosa, preferiblemente amorfa, la cual está constituida ventajosamente por al menos un óxido refractario. Dicha matriz se selecciona ventajosamente del grupo que comprende alúmina, sílice, arcillas, dióxido de titanio, óxido de boro y zirconio, usados solos o en una mezcla. La matriz puede estar constituida por una mezcla de al menos dos de los óxidos mencionados anteriormente, y preferiblemente sílice-alúmina. Los aluminatos también se pueden seleccionar. Es preferible usar matrices que contengan alúmina, en todas sus formas conocidas por la persona experta en la materia, por ejemplo alúmina gamma.

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

### **Técnicas de caracterización**

La relación atómica general Si/Al de la zeolita Y inicial y final desaluminizada, por ejemplo, después de la modificación, se mide mediante fluorescencia de rayos X. La fluorescencia de rayos X es una técnica para análisis elemental general que permite el análisis de todos los elementos de la tabla periódica comenzando desde boro. Es posible determinar desde pocos ppm hasta 100%. En esta invención, esta técnica se usa para determinar el contenido de sílice y de aluminio en las zeolitas (como porcentaje en peso) y así es posible calcular la relación atómica Si/Al.

La fracción de peso de los átomos de aluminio tetracoordinados y hexacoordinados presentes en la zeolita USY modificada está determinada por la resonancia magnética nuclear de  $Al^{27}$  sólido. El uso de la RMN de aluminio es de hecho conocido porque detecta y cuantifica los varios estados de coordinación de estos núcleos (*Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels* - Análisis físico-químico de los catalizadores industriales, J. Lynch, Ediciones Technip (2001)

cap. 13, páginas 290 y 291). El espectro RMN del aluminio en la zeolita USY inicial de acuerdo a la invención, tiene dos señales, una siendo característica de la resonancia de los átomos de aluminio tetracoordinados (por ejemplo, de los átomos de aluminio comprendidos en la red de cristalización de la zeolita) y la otra siendo característica de la resonancia de los átomos de aluminio hexacoordinados (por ejemplo, de los átomos de la red cristalina o extra-cristalina). Los átomos de aluminio tetracoordinados  $Al_{IV}$  resuenan a un cambio químico entre +40 ppm y +75 ppm y los átomos de aluminio hexacoordinados o extra-cristalinos  $Al_{VI}$  resuenan a un cambio químico entre -15 ppm y +15 ppm. La fracción en peso de las dos especies de aluminio  $Al_{IV}$  y  $Al_{VI}$  se cuantifica por integración de las señales correspondientes a cada una de estas especies.

Más precisamente, la zeolita USY modificada de acuerdo a la invención contenida en el soporte del catalizador se analizó por RMN-MAS de  $Al^{27}$  sólido en un espectrómetro Brücker del tipo Avance 400 MHz por medio de una probeta de 4 mm optimizado para  $Al^{27}$ . La velocidad de rotación de la muestra está cerca de 14 kHz. El átomo de aluminio es un núcleo cuádruple con giro de 5/2. Bajo las llamadas condiciones selectivas de análisis, a saber un campo de baja radiofrecuencia igual a 30 kHz, un ángulo de pulso bajo igual a  $\pi/2$  y en la presencia de una muestra saturada de agua, la técnica de RMN con un ángulo mágico de giro (MAS, por sus siglas en inglés), designado RMN-MAS, es una técnica cuantitativa. El análisis de cada espectro RMN-MAS da directamente la cantidad de las diferentes especies de aluminio, nombradas de átomos de aluminio tetracoordinado  $Al_{IV}$ , y átomos de aluminio hexacoordinados o extra-cristalizados  $Al_{VI}$ . Cada espectro se ajusta en un cambio químico relativo a una solución 1M de nitrato de aluminio, para la cual la señal de aluminio está a cero ppm. Las señales que caracterizan a los átomos de aluminio tetracoordinados  $Al_{IV}$  están integradas entre +40 ppm y 75 ppm, lo cual corresponde al área 1 y las señales que caracterizan a los átomos de aluminio hexacoordinados  $Al_{VI}$ , son integrados entre -15 ppm y +15 ppm, lo cual corresponde al área 2. La fracción en

peso de los átomos de aluminio hexacoordinados  $Al_{IV}$  es igual a la relación de área 2/(área 1 + área 2).

El parámetro de red cristalina  $a_0$  de las zeolitas Y inicial y final desaluminizadas, por ejemplo, después de la modificación, se mide mediante difracción de rayos-X (DRX). Para la zeolita Y de tipo FAU, el parámetro de red cristalina  $a_0$  se calcula desde las posiciones de los picos correspondientes a los índices Miller 533,642 y 555 (*Théorie et technique de la radiocristallographie* - Teoría y técnica de la radiocristalografía, A. Guinier, publ. Dunod, 1964). Como el largo del enlace Al-O es mayor que aquel del enlace Si-O, el parámetro  $a_0$  aumenta al aumentar el número de átomos de aluminio en la posición tetrahédrica en la estructura de la zeolita. Para cristales constituidos por redes cúbicas tales como las zeolitas Y de tipo FAU, existe una relación linear entre el parámetro de red cristalina  $a_0$  y la relación Si/Al (*Hydrocracking Science and Technology* – Ciencia y Tecnología del Hidrocraqueo, J. Scherzer, A.J. Gruia, Marcel Dekker Inc., 1996).

Los volúmenes de microporo y de mesoporo de la zeolita Y inicial y final desaluminizada son medidos mediante adsorción/desorción de nitrógeno. El análisis de las curvas de isothermas de adsorción de nitrógeno de sólidos microporosos y mesoporosos, hace posible calcular los volúmenes de poro por la así llamada técnica volumétrica. Se pueden usar varios tipos de modelos. La distribución del poro medida por la adsorción de nitrógeno fue determinada por el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de acuerdo al modelo BJH está descrita en el artículo en *The Journal of American Society*, 73, 373, (1951) por E.P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda. De aquí en adelante, volumen de adsorción del nitrógeno significa el volumen medido por  $P/P_0 = 0,95$ . El volumen microporo se obtiene por el método “*t-plot*” o por medición del volumen adsorbido en  $P/P_0 = 0,35$  ( $P$ = presión de adsorción;  $P_0$  = presión de vapor saturado del adsorbato a temperatura de ensayo). El volumen mesoporo se obtiene sustrayendo el volumen de microporo del volumen total de poro.

La acidez de Lewis y Brønsted de las zeolitas se mide mediante adsorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja (FTIR). La integración de las bandas características de la coordinada piridina a  $1455\text{ cm}^{-1}$  y de piridina protonada a  $1455\text{ cm}^{-1}$  hace posible comparar la acidez relativa de catalizadores del tipo Lewis y Brønsted, respectivamente. Antes de la adsorción de piridina, la zeolita se pre-trata bajo alto vacío a  $450^{\circ}\text{C}$  por 10 horas con una meseta intermedia a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora. La piridina es entonces adsorbida a  $150^{\circ}\text{C}$  y entonces desorbida bajo alto vacío a esta misma temperatura antes de registrar el espectro.

#### Preparación del catalizador

La zeolita modificada puede estar, sin que esto sea limitativo, por ejemplo en la forma de polvo, polvo finamente triturado, suspensión, o suspensión que ha sido sometida a un tratamiento de des-aglomeración. Así, por ejemplo, la zeolita modificada se puede preparar ventajosamente como una suspensión, acidificada o no, a una concentración ajustada a la deseada al contenido final de zeolita en el soporte. Esta suspensión, comúnmente llamada una lechada, se mezcla entonces ventajosamente con los precursores de la matriz.

De acuerdo con una manera preferida de preparación, la zeolita modificada se puede introducir ventajosamente durante la formación del soporte con los constituyentes de la matriz. Por ejemplo, de acuerdo a esta realización preferida de la presente invención, la zeolita modificada de acuerdo a la invención se añade a gel de alúmina húmedo durante la etapa de formación del soporte.

Uno de los métodos preferidos de la formación del soporte en la presente invención consiste en mezclar al menos una zeolita modificada con un gel de alúmina húmedo por unos diez minutos, pasando entonces la pasta así obtenida a través de una matriz para formar extruidos con un diámetro entre 0,4 y 4 mm.

De acuerdo a otra manera preferida de preparación, la zeolita modificada se puede introducir durante la síntesis de la matriz. Por ejemplo, de acuerdo a esta realización preferida de la presente invención, la zeolita modificada se añade durante la síntesis de la matriz sílica-alúmina; la zeolita se puede añadir a una

mezcla compuesta de un compuesto de alúmina en un medio ácido con un compuesto completamente soluble de sílica.

El soporte se puede formar por cualquier técnica conocida para la persona experta en la materia. La formación se puede llevar a cabo por ejemplo por extrusión, por peletización, por el método de la gota de aceite, por granulación en plato rotativo o por cualquier otro método bien conocido por una persona experta en la materia.

Al menos una calcinación se puede llevar a cabo después de cualquiera de los pasos de la preparación. El tratamiento de calcinación es usualmente llevado a cabo bajo aire a una temperatura de al menos 150°C, preferiblemente al menos 300°C, más preferiblemente entre 350 y 1000°C.

Los elementos del grupo VIB y/o los elementos no preciosos del grupo VIII y opcionalmente los elementos de dopaje seleccionados entre fósforo, boro, sílice y opcionalmente elementos de los grupos VIB y VIIB se pueden introducir opcionalmente, totalmente o parcialmente, en cualquier etapa de la preparación, durante la síntesis de la matriz, preferiblemente durante la formación del soporte o muy preferiblemente después de la formación del soporte por cualquier método conocido por la persona experta en la materia. Estos elementos se pueden introducir después de la formación del soporte, después o antes del secado y calcinación del soporte.

De acuerdo a una realización preferida de la presente invención, algunos o todos los elementos de los grupos VIB y/o elementos no preciosos del grupo VIII, y opcionalmente elementos de dopaje seleccionados entre fósforo, boro, sílice y opcionalmente elementos de los grupos VB y VIIB, se pueden introducir durante la formación del soporte, por ejemplo, durante la etapa de mezcla de la zeolita modificada con un gel de alúmina húmeda.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, algunos o todos de los elementos de los grupos VIB y/o de los elementos no preciosos del grupo VIII y opcionalmente aquéllos seleccionados entre fósforo, boro, sílice y elementos opcionales de los grupos VB y VIIA se pueden introducir por una o más

operaciones de impregnación del soporte formado y calcinado, con una solución que contiene los precursores de dichos elementos mencionados. Preferiblemente, el soporte se impregna con una solución acuosa. La impregnación del soporte se realiza preferiblemente por el así llamado método "seco" de impregnación que es bien conocido por una persona experimentada en la materia.

En el caso en que el catalizador de la presente invención contenga un metal no precioso del grupo VIII, los metales del grupo VIII se introducen preferiblemente por medio de una o más operaciones de impregnación del soporte formado y calcinado, después de aquéllos del grupo VIB o al mismo tiempo que estos últimos.

De acuerdo a otra realización preferida de la presente invención, la deposición de boro y sílice también se pueden realizar simultáneamente usando por ejemplo una solución que contiene una sal de boro y un compuesto de silicona del tipo silicona.

La impregnación del elemento o elementos del grupo VB y preferiblemente de niobio se puede facilitar añadiendo ácido oxálico y opcionalmente oxalato de amonio en las soluciones de oxalato de niobio. Se pueden usar otros compuestos para mejorar la solubilidad y facilitar así la impregnación de niobio, como es bien sabido por una persona experta en la materia.

Cuando se introduce al menos un elemento de dopaje, P y/o B y/o Si, su distribución y su localización se pueden determinar por técnicas tales como la microprobeta de Castaing (perfil de distribución de los distintos elementos), microscopía electrónica de transmisión acoplada con análisis DEX (análisis por dispersión de energía por rayos X) de los componentes de catalizadores; o trazando un mapa de la distribución de los elementos presentes en el catalizador por microprobeta electrónica.

Por ejemplo, entre las fuentes del molibdeno y del tungsteno, es posible usar óxidos e hidróxidos, ácidos molibdicos y tungstícos y sus sales en particular las sales de amonio tales como molibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, tungstato de amonio, ácido fosfomolíbico, ácido fosfotúngstico y sus sales, ácido

silicomolibdico, ácido silicotúngstico, y sus sales. Los óxidos y las sales de amonio tales como molibdato de amonio, heptamolibdato de amonio y tungstato de amonio son usados preferiblemente.

Las fuentes de los elementos no preciosos del grupo VIII que se pueden usar son bien conocidas para la persona experta en la materia. Por ejemplo, para los metales base se podrán usar, los nitratos, sulfatos, hidróxidos, fosfatos, haluros como por ejemplo cloruros, bromuros y fluoruros, carboxilatos por ejemplo acetatos y carbonatos.

La fuente preferida de fósforo es ácido ortofosfórico  $H_3PO_4$ , aunque sus sales y esterres tales como fosfatos de amonio también son adecuados. El fósforo, por ejemplo, se puede introducir en la forma de una mezcla de ácido fosfórico y un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno tal como amoníaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, los compuestos de la familia de las piridinas y quinolinas y los compuestos de la familia pirrol. Se pueden usar los ácidos tungstofosfórico y tungstomolibdico.

El contenido de fósforo está ajustado, sin limitar el alcance de la invención, para formar un compuesto mezclado en solución y/o en el soporte, por ejemplo fósforo-tungsteno o fósforo-tungsteno-molibdeno. Estos compuestos mezclados pueden ser heteropolianiones. Estos compuestos pueden ser heteropolianiones Anderson, por ejemplo.

La fuente de boro puede ser ácido bórico, preferiblemente ácido ortobórico  $H_3BO_3$ , diborato o pentaborato de amonio, óxido de boro, peróxido de hidrógeno y un compuesto orgánico básico que contiene nitrógeno tal como amoníaco, aminas primarias y secundarias, aminas cíclicas, compuestos de la familia de las piridinas y quinolinas y compuestos de la familia pirrol. El boro se puede introducir por ejemplo, con una solución de ácido bórico en una mezcla de agua/alcohol.

Se pueden usar numerosas fuentes de sílice. Así, es posible usar ortosilicato de etilo  $Si(OEt)_4$ , xilosanes, polixilosanes, sílices, emulsiones de sílice, silicatos y haluros tales como fluorosilicato de amonio  $(NH_4)_2SiF_6$  o fluorosilicato de sodio

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . El ácido silicomolibdico y sus sales, y ácido silicotungstico y sus sales también se pueden usar ventajosamente. Se puede añadir sílice, por ejemplo, por la impregnación de silicato de etilo en solución en una mezcla de agua/alcohol. La sílice se puede añadir, por ejemplo, por la impregnación de un compuesto de sílice del tipo sílice o ácido silícico suspendido en agua.

Las fuentes del elemento del grupo VB que se pueden usar son bien conocidas para la persona experta en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de niobio, es posible usar óxidos, tales como pentóxido de diniobio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ácido nióbico  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hidróxidos de niobio y polioxoniobatos, alcóxidos de niobio de fórmula  $\text{Nb}(\text{OR}_1)_3$  donde  $\text{R}_1$  es un radical alquilo, oxalato de niobio  $\text{NbO}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$ , niobato de amonio. Se usan preferiblemente oxalato de niobio o niobato de amonio.

Las fuentes de los elementos del grupo VIIA que se pueden usar son bien conocidas para una persona experta en la materia. Por ejemplo, los aniones fluoruro se pueden introducir en la forma de ácido fluorhídrico o sus sales. Estas sales se forman con metales alcalinos, amoníaco o un compuesto orgánico. En último caso, las sales ventajosamente formadas en la mezcla de reacción, por reacción entre el compuesto orgánico y el ácido fluorhídrico. También es posible usar los compuestos hidrolizables, los cuales pueden liberar aniones fluoruro en agua, tal como el fluorosilicato de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , tetrafluoruro de sílice  $\text{SiF}_4$  o tetrafluoruro de sodio  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . El flúor se puede introducir por ejemplo, por la impregnación de una solución acuosa de ácido fluorhídrico o de fluoruro de amonio.

Los catalizadores usados en el proceso de acuerdo a la invención están ventajosamente en forma de esferas o extruidos. Sin embargo, es ventajoso para el catalizador estar en la forma de extruidos con un diámetro entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las formas son cilíndricas (que pueden ser huecas o sólidas), cilíndrico trenzado, multilobulado (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo), anillos. La forma cilíndrica se usa preferiblemente, pero se puede usar cualquier otra forma. Los catalizadores de acuerdo a la invención se pueden

preparar opcionalmente en la forma de polvo triturado, pellas, anillos, perlas o ruedas.

De acuerdo a la invención, los metales del grupo VIB y/o los metales no preciosos del grupo VIII de dichos catalizadores están presentes en la forma de sulfuro, siendo el tratamiento de sulfurización descrito más adelante.

La invención también se refiere a un proceso para hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos usando el catalizador descrito anteriormente.

### **Procesos de Hidrocrackeo e Hidrotratamiento**

La invención se refiere a un proceso de hidrocrackeo y/o hidrotratamiento que opera en la presencia de hidrógeno, a una temperatura mayor de 200°C, a una presión mayor de 1 MPa, con una velocidad espacial entre 0,1 y 20 h<sup>-1</sup> y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la relación de volumen litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo está entre 80 y 5000 L/L.

Más particularmente, la invención se refiere a un proceso de hidroconversión y en particular de hidrocrackeo así como a un proceso de hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburo que usa el catalizador descrito anteriormente.

Preferiblemente, el proceso de hidrocrackeo de acuerdo a la invención opera en la presencia de hidrógeno, a una temperatura mayor de 200°C, preferiblemente entre 250 y 450°C, preferiblemente entre 320 y 450°C, muy preferiblemente entre 330 y 435°C, a una presión mayor de 1 MPa, preferiblemente entre 2 y 25 MPa, más preferiblemente entre 3 y 20 MPa, a una velocidad espacial entre 0,1 and 20 h<sup>-1</sup>, preferiblemente 0,1 y 6 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 0.2 y 3 h<sup>-1</sup>, y la cantidad de hidrógeno introducida es tal que la relación de volumen litro de hidrógeno/litro de hidrocarburo está entre 80 y 5000 L/L y generalmente entre 100 y 2000 L/L.

Estas condiciones de operación usadas en los procesos de acuerdo a la invención generalmente hacen posible alcanzar conversiones por paso, para productos que tienen puntos de ebullición menores de 340°C, y preferiblemente menores de

370°C, mayores de 15% en peso y aún más preferiblemente entre 20 y 95% en peso.

La invención también se refiere a un proceso de hidrotratamiento de alimentación de hidrocarburos que usa el catalizador descrito anteriormente, y dicho proceso de hidrotratamiento se puede instalar ventajosamente solo o aguas arriba de un proceso de hidrocrackeo. Dicho proceso de hidrotratamiento se describe posteriormente.

### **Alimentaciones**

Se pueden tratar muchas alimentaciones variadas mediante los procesos de acuerdo a la invención descrita anteriormente. Ventajosamente ellos contienen al menos 20% volumen y preferiblemente al menos 80% volumen de compuestos con punto de ebullición mayor de 340°C.

La alimentación se selecciona ventajosamente de LCO (por sus siglas en inglés, *Light Cycle Oil* = gasóleos livianos obtenidos de una unidad de craqueo catalítico), destilados atmosféricos, destilados de vacío tal como por ejemplo gasóleos de destilación directa de crudo o de unidades de conversión tal como FCC (por sus siglas en inglés, *Fluid Catalytic Cracking* = Desintegración Catalítica Fluida), unidades de coquificación o visco-reducción, alimentaciones obtenidas de unidades para extracción de aromáticos de bases de aceites lubricantes o aquellas obtenidas por desparafinación con solventes de bases de aceites lubricantes, destilados de procesos de lecho fijo o de lecho ebuliente de desulfurización o hidroconversión de Residuos Atmosféricos (RA) y/o Residuos de Vacío (RV) y/o aceites desasfaltados, y los aceites desasfaltados, usados solos o en una mezcla. Lo anterior no es una lista exhaustiva. Se excluyen las parafinas resultantes de los procesos Fischer-Tropsch. Dichas alimentaciones tienen preferiblemente un punto de ebullición T5 mayor de 340°C, preferiblemente mayor de 370°C, es decir, 95% de los compuestos presentes en la alimentación tienen un punto de ebullición mayor de 340°C, y preferiblemente mayor de 370°C.

El contenido de nitrógeno de las alimentaciones tratadas en los procesos de acuerdo a la invención es ventajosamente mayor de 500 ppm en peso, preferiblemente entre 500 y 10000 ppm en peso, más preferiblemente entre 700 y 4000 ppm en peso y aún más preferiblemente entre 1000 y 4000 ppm en peso. El contenido de azufre de las alimentaciones tratadas en los procesos de acuerdo a la invención está ventajosamente entre 0,01 y 5 % en peso, preferiblemente entre 0,2 and 4 % en peso y aún más preferiblemente entre 0,5 y 3 % en peso.

La alimentación puede opcionalmente contener metales. El contenido acumulado de níquel y vanadio en las alimentaciones tratadas en los procesos de acuerdo a la invención es preferiblemente menor de 1 ppm en peso.

La alimentación puede opcionalmente contener asfaltenos. El contenido de asfaltenos en generalmente menor de 3000 ppm en peso, preferiblemente menor de 1000 ppm en peso, aún más preferiblemente menor de 200 ppm en peso.

#### Sulfurización de los catalizadores

De acuerdo a la invención, antes de la inyección de la alimentación, los catalizadores usados en los procesos de acuerdo a la presente invención son sometidos primeramente a un tratamiento de sulfurización para convertir, al menos parcialmente, las especies metálicas a sulfuros antes de ponerlas en contacto con la alimentación a ser tratada. Este tratamiento de activación por sulfurización es bien conocido por una persona experta en la material y se puede llevar a cabo por cualquier método ya descrito en la literatura bien *in-situ*, es decir, en el reactor, o *ex-situ*.

Un método convencional de sulfurización que es bien conocido para una persona experta en la material consiste en el calentamiento en la presencia de sulfuro de hidrógeno (puro o por ejemplo, bajo una corriente de una mezcla de hidrógeno/sulfuro de hidrógeno) a una temperatura entre 150 y 800°C, preferiblemente entre 250 y 600°C, generalmente en una zona de reacción de lecho transversal.

### Lechos de Guardia

En el caso en que la alimentación contiene compuestos tipo resinas y/o asfaltenos, es ventajoso pasar la alimentación en primer lugar por un lecho de un catalizador o un adsorbente diferente del catalizador de hidrocrackeo o hidrotratamiento. Los catalizadores o lechos guardianes usados de acuerdo a la invención están en la forma de esferas o extruidos. Es ventajoso, sin embargo, para el catalizador estar en la forma extruida con un diámetro entre 0,5 y 5 mm y más particularmente entre 0,7 y 2,5 mm. Las esferas son cilíndricas (las cuales pueden ser huecas o sólidas), cilíndricas trenzadas, multilóbulos (2, 3, 4 o 5 lóbulos por ejemplo), o anillos. Se usan preferiblemente las de forma cilíndrica, pero se puede usar cualquier otra forma.

A fin de remediar la presencia de contaminantes y/o venenos en la alimentación, los catalizadores guardianes pueden, en otra realización preferida, tener formas geométricas más particulares de manera de aumentar su fracción de vacío. La fracción de vacío de estos catalizadores está entre 0,2 y 0,75. Su diámetro externo puede variar entre 1 y 35 mm. Entre las formas particulares posibles, sin que esta lista sea exhaustiva, se pueden mencionar: cilindros huecos, anillos huecos, anillos Raschig, cilindros huecos con muescas, cilindros huecos indentados, ruedas de cinco anillos, cilindros con huecos múltiples, etc.

Estos catalizadores o lechos guardianes pueden haber sido impregnados con una fase activa o inactiva. Preferiblemente, los catalizadores están impregnados con una fase hidrogenante-deshidrogenante. Muy preferiblemente, se usa la fase CoMo o NiMo.

Estos catalizadores o lechos guardianes pueden tener macroporosidad. Los lechos guardianes pueden ser aquellos comercializados por Norton-Saint-Gobain, por ejemplo el lecho guardián MacroTrap®. Los lechos guardianes pueden ser aquellos comercializados por Axens en la familia ACT: ACT077, ACT645, ACT961 o HMC841, HMC845, HMC868 o HMC945. Puede ser particularmente beneficioso superponer estos catalizadores en al menos dos lechos diferentes con alturas

variables. Los catalizadores con la mayor fracción vacía son usados preferiblemente en el primer lecho(s) de catalizador a la entrada del reactor catalítico. También se pueden usar ventajosamente al menos dos reactores diferentes para estos catalizadores.

Los lechos de guardia preferidos de acuerdo a la invención son el HMCs y el ACT961.

### **Realizaciones**

El proceso de hidrocrqueo de acuerdo a la invención que usa los catalizadores descritos anteriormente cubre los rangos de presión y conversión de hidrocrqueo suave hasta hidrocrqueo de alta presión. Por "hidrocrqueo suave" se debe entender hidrocrqueo que conduce a una conversión moderada, generalmente menor del 40%, y opera a baja presión, generalmente entre 2 MPa y 6 MPa.

El proceso de hidrocrqueo de acuerdo a la invención puede usar ventajosamente dicho catalizador descrito anteriormente solo, en uno o más lechos fijos de catalizador, en uno o más reactores, en un esquema de hidrocrqueo llamado "de etapa única", con o sin reciclo de líquidos de la fracción no convertida, opcionalmente en combinación con un catalizador de hidrotratamiento convencional ubicado aguas arriba del catalizador usado en el proceso de acuerdo a la presente invención.

El proceso de hidrocrqueo de acuerdo a la invención puede usar también ventajosamente el catalizador descrito anteriormente solo, en uno o más reactores de lecho ebuliente en un esquema de hidrocrqueo llamado de etapa-simple, con o sin reciclo de líquidos de la fracción no convertida, opcionalmente en combinación con un catalizador de hidrotratamiento convencional en un reactor de lecho fijo o de lecho ebuliente aguas arriba del catalizador usado en el proceso de acuerdo a la presente invención.

El lecho ebuliente opera con la extracción del catalizador usado y la adición diaria de catalizador fresco de manera de mantener estable la actividad del catalizador.

Los catalizadores descritos de acuerdo a la invención se pueden usar también ventajosamente en la zona de reacción del primer hidrotratamiento, en la conversión de pre-tratamiento, solo o en combinación con otro catalizador de hidrorefinación convencional, ubicado aguas arriba del catalizador descrito de acuerdo a la invención, en uno o más lecho(s) de catalizador, en uno o más reactor(es) de lecho fijo o lecho ebullente.

#### El así llamado proceso de etapa única

El proceso de hidrocrqueo de acuerdo a la invención se puede usar ventajosamente en el proceso llamado "de etapa única".

El así llamado hidrocrqueo de etapa única comprende primeramente y generalmente un hidrorefinación severa la cual tiene el propósito de llevar a cabo una hidrodensnitrógenación severa y una desulfurización de la alimentación antes de enviarla al catalizador de hidrocrqueo adecuado, en particular, en el caso en que el último comprende una zeolita. Esta hidrorefinación de la alimentación resulta en una conversión limitada de la alimentación, a fracciones livianas, lo cual es aún insuficiente y por lo tanto, se debe completar sobre el catalizador de hidrocrqueo más activo descrito anteriormente. Sin embargo, se debe notar que no ocurre separación entre los dos tipos de catalizador. Todo el efluente saliendo del reactor se inyecta sobre el catalizador de hidrocrqueo adecuado y es solo después que se separan los productos formados. Esta versión de hidrocrqueo, también llamada "de paso único" (*Once Through*), incluye una variante con reciclo de la fracción no convertida al reactor para conversión más profunda de la alimentación.

El catalizador descrito de acuerdo a la invención es por lo tanto usado ventajosamente en un proceso de hidrocrqueo de etapa única, en una zona de hidrocrqueo ubicada aguas abajo de una zona de hidrorefinación, sin aplicar ninguna separación intermedia entre las dos zonas.

Preferiblemente, el catalizador de hidrorefinación usado en la primera zona de reacción de hidrorefinación, solo o en combinación con otro catalizador convencional de hidrorefinación, ubicado aguas arriba del catalizador descrito de acuerdo a la invención, es un catalizador que comprende opcionalmente un elemento de dopaje seleccionado de fósforo, boro y sílice, estando dicho catalizador basado sobre elementos no preciosos del grupo VIII y opcionalmente en combinación con elementos del grupo VIB sobre un soporte de alúmina o sílica-alúmina y aún más preferiblemente dicho catalizador comprende níquel y tungsteno.

El catalizador descrito de acuerdo a la invención también se puede usar ventajosamente en la primera zona de reacción de hidrorefinación, en el pre-tratamiento de conversión solo o en combinación con otro catalizador convencional de hidrorefinación, ubicado aguas arriba del catalizador descrito de acuerdo a la invención, en uno o más lecho(s) de catalizador, en uno o más reactores.

#### El así llamado proceso de lecho fijo de etapa única con separación intermedia

El proceso de hidro craqueo de acuerdo a la invención se puede implementar ventajosamente en un proceso así llamado de lecho fijo de etapa única con separación intermedia.

Dicho proceso comprende ventajosamente una zona hidrorefinadora, una zona que permite la remoción parcial de amoníaco, por ejemplo por vaporización, y una zona que comprende el mencionado catalizador hidro craqueo de acuerdo a la invención. Este proceso de hidro craqueo de etapa única para alimentaciones de hidrocarburos para la producción de destilados medios y opcionalmente de bases de aceites lubricantes ventajosamente comprende al menos una primera zona de reacción hidrorefinadora, y al menos una segunda zona de reacción, en la cual se realiza el hidro craqueo de al menos una proporción del efluente desde la zona de la primera reacción. Este proceso también comprende ventajosamente una

separación incompleta del amoníaco del efluente que sale de la primera zona. Esta separación se realiza ventajosamente realizada por medio de una vaporización intermedia. El hidrocraqueo que tiene lugar en la segunda zona de reacción se realiza ventajosamente en la presencia de amoníaco en una cantidad menor que la cantidad presente en la alimentación, preferiblemente menor de 1500 ppm en peso, más preferiblemente menor de 1000 ppm en peso y aún más preferiblemente menor de 800 ppm en peso de nitrógeno.

El catalizador descrito de acuerdo a la invención se usa ventajosamente por consiguiente, en un proceso de hidrocraqueo de lecho fijo de etapa única con separación intermedia, en una zona de hidrocraqueo localizada aguas abajo de una zona hidrorefinadora, con una separación intermedia para la remoción parcial de amoníaco que se aplica entre las dos zonas.

Preferiblemente, el catalizador de hidrorefinación usado en la primera zona de reacción de hidrorefinación, solo o en combinación con otro catalizador convencional de hidrorefinación ubicado aguas arriba del catalizador descrito de acuerdo a la invención, es un catalizador opcional que comprende un elemento de dopaje seleccionado entre fósforo, boro y sílice, estando basado dicho catalizador en elementos no preciosos del grupo VIII y opcionalmente en combinación con elementos del grupo VIB en un soporte de alúmina o de sílica-alúmina y aún más preferiblemente dicho catalizador comprende níquel y tungsteno. El catalizador descrito de acuerdo a la invención, también se puede usar ventajosamente en la primera zona de reacción de hidrorefinación, en el pre-tratamiento de conversión, solo o en combinación con otro catalizador convencional de hidrorefinación, ubicado aguas arriba del catalizador descrito de acuerdo a la invención, en uno o más lechos catalizadores, en uno o más reactores.

#### El así llamado proceso de dos etapas

El proceso de hidrocraqueo de acuerdo a la invención, se puede usar ventajosamente en un proceso llamado de dos etapas.

El hidrocrackeo en dos etapas comprende una primera etapa, la cual tiene el propósito, como en el proceso de "etapa única", de llevar a cabo la hidrorefinación de la alimentación, pero también de realizar una conversión de esta generalmente en el orden de 40 a 60%. El efluente de la primera etapa entonces se somete a una separación (destilación) que es usualmente llamada separación intermedia, la cual tiene el propósito de separar los productos de la conversión de la fracción no convertida. En la segunda etapa de un proceso de hidrocrackeo de dos etapas, se trata solamente la fracción de la alimentación no convertida durante la primera etapa. Esta separación permite que un proceso de hidrocrackeo de dos etapas sea más selectivo para los destilados medios (querosén + gasóleo) que un proceso de etapa única. De hecho, la separación intermedia de los productos de la conversión evita su "sobre-craqueo" a nafta y gases en la segunda etapa en el catalizador de hidrocrackeo. Además, se debe notar que la fracción no convertida de la alimentación tratada en la segunda etapa generalmente tiene muy bajos contenidos de  $\text{NH}_3$  así como de compuestos orgánicos que contiene nitrógeno, generalmente menos de 20 ppm en peso o aún menos de 10 ppm en peso.

Las configuraciones de lechos de catalizadores de lecho fijo o lecho ebuliente descritas en el caso del proceso llamado de etapa única se pueden usar ventajosamente en la primera etapa de un esquema de dos etapas si el catalizador, de acuerdo a la invención, se usa solo o en combinación con un catalizador convencional de hidrorefinación.

El catalizador descrito de acuerdo a la invención es por lo tanto usado ventajosamente en un proceso de hidrocrackeo llamado de dos etapas; en la segunda etapa de hidrocrackeo ubicada aguas abajo de la primera etapa de la hidrorefinación, se usa una separación intermedia entre las dos zonas.

Para los así llamados procesos de etapa única y para la primera etapa de hidrorefinación de los procesos de dos etapas de hidrocrackeo, los catalizadores convencionales de hidrorefinación que se pueden usar ventajosamente son catalizadores que opcionalmente comprenden un elemento de dopaje

seleccionado entre fósforo, boro y sílice, estando dichos catalizadores basados en los elementos no preciosos del grupo VIII y opcionalmente en combinación con elementos del grupo VIB en un soporte de alúmina o sílica-alúmina y aún más preferiblemente dicho catalizador comprende níquel y tungsteno.

#### Hidrotratamiento/hidrorefinación de alimentaciones de hidrocarburos

La invención también se refiere a un proceso para hidrotratamiento de alimentación de hidrocarburos que usa el catalizador descrito anteriormente, y dicho proceso de hidrotratamiento puede ser instalado ventajosamente solo o aguas arriba de un proceso de hidrocrackeo.

El hidrotratamiento e hidrorefinación de alimentaciones de hidrocarburos tales como fracciones de petróleo, fracciones obtenidas de carbón o hidrocarburos producidos de gas natural se refieren a la hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación, hidrodesaromatización e hidrodesmetalización de alimentaciones de hidrocarburos que contiene compuestos aromáticos y/u olefínicos y/o nafténicos y/ parafínicos, dichas alimentaciones contienen opcionalmente metales y/o nitrógeno y/o oxígeno y/o azufre.

Más particularmente, las alimentaciones usadas en los procesos de hidrotratamiento de acuerdo a la invención son gasolinas, gasóleos, gasóleos de vacío, residuos atmosféricos, residuos de vacío, destilados atmosféricos, destilados de vacío, combustibles pesados, aceites, ceras y parafinas, aceites usados, residuos desasfaltados o crudos, alimentaciones obtenidas de procesos de conversión térmica o catalítica y sus mezclas. Ellas contienen preferiblemente heteroátomos tales como azufre, oxígeno y nitrógeno y/o al menos un metal.

El proceso de hidrotratamiento de acuerdo a la invención opera ventajosamente a una temperatura entre 200 y 450°C, preferiblemente entre 250 y 440°C, a una presión entre 1 y 25 MPa, preferiblemente entre 1 y 18 MPa, a una velocidad espacial horaria entre 0,1 y 20 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 0,2 y 5 h<sup>-1</sup>, y a una

relación hidrógeno/alimentación expresada en volumen de hidrógeno, medido bajo condicione estándar de temperatura y presión, por volumen de alimentación líquida generalmente entre 80 L/L y 5000 L/L y preferiblemente entre 100 L/L y 2000 L/L.

En el caso en que dicho proceso de hidrotratamiento se instale solo o aguas arriba de un proceso de hidrocraqueo, el catalizador descrito de acuerdo a la invención puede ser usado ventajosamente en la zona de reacción de hidrotratamiento, en el pre-tratamiento de conversión, solo o en combinación con otro catalizador convencional de hidrotratamiento, ubicado aguas arriba del catalizador descrito de acuerdo a la invención, en uno o más lechos de catalizador, en uno o más reactores. El catalizador usado en el proceso de hidrocraqueo ubicado aguas abajo del proceso de hidrotratamiento de acuerdo a la invención puede ser ventajosamente idéntico a o diferente de el catalizador usado en el proceso de hidrotratamiento de acuerdo a la invención.

## **Ejemplos**

### **Ejemplo 1 – Preparación de Z1, la zeolita Y inicial desaluminizada de acuerdo a la invención**

Se extraen tres veces 100g de zeolita NaY cruda de síntesis con solución 1N de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , obteniendo zeolita  $\text{NH}_4\text{Y}$ . Lugo se somete la zeolita  $\text{NH}_4\text{Y}$  a un tratamiento térmico a  $700^\circ\text{C}$  por 3 horas en la presencia de vapor al 60%. El tratamiento térmico se lleva a cabo usando una corriente de gas formada de vapor y aire de 2 L/h/g de zeolita. La zeolita es tratada entonces con una solución de 2 moles/L de  $\text{HNO}_3$  (V/Peso = 15) por 3 horas a  $80^\circ\text{C}$ . Finalmente, se trata la zeolita y se seca durante 12 horas a  $120^\circ\text{C}$ . Entonces, la zeolita está en la forma HY desaluminizada.

La zeolita HY desaluminizada Z1 obtenida tiene una relación atómica global Si/Al = 6.2 medida por fluorescencia de rayos-X, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos igual a 37 % en peso relativa al peso total de aluminio

presente en la zeolita y medido por RMN del aluminio, un volumen mesoporo inicial medido por porosimetría de nitrógeno igual a  $0,15 \text{ ml.g}^{-1}$ , y un parámetro de red cristalina inicial  $a_0$  igual a  $24,35 \text{ \AA}$ , medido por DRX.

### **Ejemplo 2 – Preparación de Z2, la zeolita Y desaluminizada no de acuerdo con la invención**

La zeolita Z1 preparada en el Ejemplo 1 se somete a una segunda serie de tratamiento térmico en la presencia de vapor y un tratamiento de ataque ácido mediante el lavado con ácido. El segundo tratamiento térmico se lleva a cabo a  $750^\circ\text{C}$  usando 80% de vapor y la solución de ácido usada es  $5 \text{ mol/L}$  por 5 horas.

La zeolita HY desaluminizada Z2 tiene una relación atómica global  $\text{Si/Al} = 25,4$  medida por fluorescencia de rayos-X, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos igual a 12% en peso en relación al peso total del aluminio presente en la zeolita medido por RMN del aluminio, un volumen mesoporo inicial medido por porosimetría de nitrógeno igual a  $0,18 \text{ ml.g}^{-1}$ , y un parámetro de red cristalina inicial  $a_0$  igual a  $24,25 \text{ \AA}$ , medido por DRX.

### **Ejemplo 3 – Preparación de Z3, la zeolita modificada de acuerdo a la invención usada en el catalizador de acuerdo a la invención**

Se mezclan 100 g de zeolita HY desaluminizada Z1 con una relación atómica global  $\text{Si/Al} = 6,2$  medida por fluorescencia de rayos-X preparada en el Ejemplo 1 con 1L de una solución  $0,1 \text{ N}$  de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) a  $60^\circ\text{C}$  por 30 min. Después de enfriamiento rápido en agua helada, se filtra la suspensión y se lava a la zeolita a  $50^\circ\text{C}$  y se seca durante la noche a  $120^\circ\text{C}$ . La zeolita Y desaluminizada modificada entonces se extrae 3 veces con una solución  $1\text{N}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , obteniendo la forma parcialmente extraída de  $\text{NH}_4^+$ . Finalmente, la zeolita se calcina a  $450^\circ\text{C}$  por 2 horas bajo una corriente de aire de  $1 \text{ L/h/g}$  de zeolita. Las características de la zeolita Z3 medida por adsorción/desorción de nitrógeno, fluorescencia de rayos-X, RMN de  $^{27}\text{Al}$  y de  $^{29}\text{Si}$  y por adsorción de piridina seguida por IR se muestran en la Tabla 1.

**Ejemplo 4 – Preparación de Z4, la zeolita modificada no de acuerdo con la invención**

Se mezclan 100 g de zeolita Y desaluminizada Z2 con una relación global Si/Al igual a 25,4 con 1L de una solución 0,3N de solución de hidróxido de sodio a 60°C por 1,5 horas. Después de enfriamiento rápido en agua helada, se filtra la suspensión y la zeolita se lava a 50°C y se seca durante la noche a 120°C. La zeolita Y desaluminizada modificada se extrae tres veces con una solución 1N de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a una temperatura de 80°C, obteniendo la forma parcialmente extraída NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Finalmente, se calcina la zeolita a 450°C por 2 horas bajo una corriente de aire de L/h/g de zeolita. Las características de la zeolita Z4 medida por adsorción/desorción de nitrógeno, fluorescencia de rayos-X, RMN de 27 Al y de 29 Si y por adsorción de piridina seguida por IR se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Caracterización de las muestras

|                                      | Zeolita Z1<br>Inicial no<br>modificada de<br>acuerdo a la<br>invención | Zeolita Z2<br>Inicial no<br>modificada de<br>acuerdo a la<br>invención | Zeolita Z3<br>modificada de<br>acuerdo a la<br>invención | Zeolita Z4<br>modificada de<br>acuerdo a la<br>invención |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Si/Al Global<br>(XF)                 | 6,2                                                                    | 25,4                                                                   | 4,7                                                      | 13,8                                                     |
| % Al <sub>VI</sub> (RMN)             | 37                                                                     | 12                                                                     | 33                                                       | 13                                                       |
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | 778                                                                    | 791                                                                    | 743                                                      | 709                                                      |
| Volumen<br>Mesoporo<br>(ml/g)        | 0,15                                                                   | 0,18                                                                   | 0,28 (+86%)                                              | 0,30 (+72%)                                              |
| Volumen<br>Microporo                 | 0,28                                                                   | 0,27                                                                   | 0,25 (-11%)                                              | 0,14 (-44%)                                              |

|                              |     |     |            |            |
|------------------------------|-----|-----|------------|------------|
| (ml/g)                       |     |     |            |            |
| Acidez<br>Brønsted<br>(a.u.) | 4,3 | 2,1 | 5,4 (+25%) | 1,9 (-10%) |

**Ejemplo 5 – Preparación de los catalizadores**

Los soportes de catalizador de acuerdo a la invención que contiene las zeolitas modificadas (Z3 y Z4) o las zeolitas no modificadas (Z1 y Z2) se hacen usando 18,5 g of zeolita mezclados con 81,5 g de una matriz compuesta de boehmita tabular extrafina o gel de alúmina comercializada bajo el nombre SB3 por la compañía Condéa Chemie GmbH. Luego se mezcla esta mezcla de polvos con una solución acuosa de ácido nítrico al 66 % en peso (7 % en peso de ácido por gramo de gel seco) y se amasa por 15 minutos. La pasta amasada se extruye entonces a través de un husillo con un diámetro de 1,2 mm. Entonces, se calcinan los extruidos a 500°C por 2 horas en aire.

Los extruidos de soporte así preparados se someten a impregnación seca con una solución de una mezcla de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel y se calcinan en aire a 550°C in-situ en el reactor. Los catalizadores C1, C2, C3 y C4 así preparados a partir de las zeolitas Z3 y Z4 no modificadas y a partir de las zeolitas Z1 y Z2, respectivamente. Los contenidos, en peso, de los óxidos en los catalizadores obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Características de los catalizadores

| Referencia de Catalizador                                                                    | C1<br>(no de acuerdo a la invención) | C2 (no de acuerdo a la invención) | C3 (de acuerdo a la invención)          | C4 (no de acuerdo a la invención) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| Zeolita sobre la cual se basa el catalizador                                                 | Z1 no modificada                     | Z2 no modificada                  | Z3 modificada de acuerdo a la invención | Z4 modificada                     |
| MoO <sub>3</sub> (% en peso)                                                                 | 12,3                                 | 12,2                              | 12,3                                    | 12,0                              |
| NiO (% en peso)                                                                              | 3,0                                  | 3,3                               | 3,1                                     | 3,0                               |
| SiO <sub>2</sub> Total (% en peso)                                                           | 14,3                                 | 14,1                              | 13,9                                    | 14,1                              |
| Remanente hasta 100% (compuesto principalmente de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en peso) | 70,4                                 | 70,4                              | 70,7                                    | 70,9                              |

**Ejemplo 6: Comparación de los catalizadores en hidrocraqueo en una sola etapa de un destilado de vacío**

Los catalizadores cuya preparación se describe en los ejemplos precedentes se usan bajo las condiciones de hidrocraqueo de alta conversión (60-100%). La alimentación de petróleo es un destilado de vacío que ha sido objeto de una

primera etapa de hidrorefinación sobre un catalizador con las características principales mostradas en la Tabla 3.

No se usa ninguna etapa de separación intermedia entre la etapa de hidrorefinación previa y la etapa de hidrocraqueo.

**Tabla 3:** Características de la alimentación usada

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

| Destilación Simulada |       |
|----------------------|-------|
| Punto Inicial        | 298°C |
| 10% punto            | 369°C |
| 50% punto            | 427°C |
| 90% punto            | 481°C |
| Punto final          | 538°C |

Se añaden 0,6 % en peso de anilina y 2 % en peso de dimetil disulfuro a la alimentación para simular las presiones parciales de H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> presentes en la segunda etapa de hidrocraqueo. La alimentación así preparada se inyecta en la unidad de prueba de hidrocraqueo, la cual comprende un reactor de lecho fijo, con circulación ascendente de la alimentación ("*up-flow*"), en la cual se introducen 80 ml de catalizador. Se sulfuriza el catalizador con una mezcla de n-hexano/DMDS + anilina hasta 320°C. Se nota que cualquier método de sulfurización in-situ o ex-situ es adecuado. Una vez que la sulfurización se ha llevado a cabo, la alimentación descrita en la Tabla 3 se puede convertir. Las condiciones de operación de la unidad de prueba se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4:** Condiciones de prueba del Catalizador

|                                       |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Presión Total                         | 9 MPa                 |
| Catalizador                           | 80 cm <sup>3</sup>    |
| Velocidad de flujo de Hidrógeno       | 80 L/h                |
| Velocidad de Flujo de la alimentación | 80 cm <sup>3</sup> /h |

El desempeño catalítico se expresa mediante la temperatura que permite un nivel de conversión cruda de 70% para ser alcanzada y por los rendimientos de gasolina y combustible de aviones (querosén). El comportamiento del catalizador se mide sobre el catalizador después de un período de estabilización, generalmente de al menos 48 horas.

La conversión cruda CC es igual a:

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

con "menos de 380°C" representando la fracción destilada a una temperatura menor o igual a 380°C.

El rendimiento del combustible de aviación (querosén, 150-250, mostrado abajo como Rendimiento de Querosén) es igual al porcentaje en peso de los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 150 y 250°C en los efluentes. El rendimiento del gasóleo (250-380) es igual al porcentaje en peso de los compuestos que tienen un punto de ebullición entre 250 y 380°C en los efluentes.

Se fija la temperatura de reacción de manera de alcanzar una conversión cruda CC igual al 70 % en peso. La Tabla 5 muestra la temperatura de reacción y los rendimientos de los destilados livianos y medianos para los catalizadores descritos en los ejemplos mencionados anteriormente.

Tabla 5: Actividades Catalíticas de los catalizadores en hidrocrackeo

|                                                                                     | T (°C) | Rendimiento de Querosén (% en peso) | Rendimiento de Gasóleo (% en peso) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|------------------------------------|
| C1 no de acuerdo a la invención (preparado a partir de Z1 no modificado)            | 386    | 23,9                                | 19,3                               |
| C2 no de acuerdo a la invención (preparado a partir de Z2 no modificado)            | 391    | 19,9                                | 17,2                               |
| C3 de acuerdo a la invención (preparado de Z3 modificado de acuerdo a la invención) | 384    | 24,1                                | 22,4                               |
| C4 no de acuerdo a la invención (preparado a partir de Z4 no modificado)            | 393    | 20,3                                | 18,2                               |

El catalizador C3 preparado con la zeolita Z3 modificada de acuerdo a la invención da una actividad en hidroconversión de un destilado de vacío y una selectividad para los destilados medios (querosén + gasóleo) que son mejoradas grandemente con relación a los catalizadores C2 y C4 respectivamente, preparados a partir de una zeolita no modificada y sin tener la relación Si/Al general requerida Z2 y de una zeolita Z3 preparada de Z2 pero también relativa al catalizador C1 preparado de una zeolita Z1 inicial no modificada.

## REIVINDICACIONES

1. Los procesos para hidrocraqueo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos que usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo de elementos VIB y de los elementos no preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usado solo o en una mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminizada que tiene una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos mayores de 10%, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen mesoporo inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno mayor de  $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$ , y un parámetro inicial de red cristalina  $a_0$  entre 24,38 Å y 24,30 Å, siendo modificada dicha zeolita mediante un proceso de modificación que comprende etapa única a) de tratamiento básico consistente de mezclar dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución básica acuosa una solución de compuestos básicos seleccionados de bases alcalinas y de bases fuertes no alcalinas, siendo llevada a cabo dicha etapa a) a una temperatura entre 40 y 100°C y con una duración entre 5 minutos y 5 horas y al menos una etapa c) de tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura entre 200 y 700°C, estando dicho catalizador en fase sulfuro.
2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no precioso del grupo VIII, estando el contenido de metal del grupo VIB, en óxido equivalente, entre 5 y 40 % en peso en relación al peso total de dicho catalizador y estando el contenido de metal no precioso del grupo VIII, en óxido equivalente, entre 0,5 y 10 % en peso en relación al peso total de dicho catalizador.

3. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la zeolita Y inicial desaluminizada tiene, antes de ser modificada, una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,7 y 10,0.
4. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la zeolita Y inicial desaluminizada tiene, antes de ser modificada, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos mayor de 30% en peso, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita.
5. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las bases alcalinas usadas en la solución básica acuosa de la etapa a) se seleccionan de carbonatos de metales alcalinos y de hidróxidos de metales alcalinos, y las bases no alcalinas son seleccionadas de amonios cuaternarios, usados solos o en una mezcla.
6. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consiste en mezclar dicha zeolita Y inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos seleccionados de bases alcalinas, los procesos para la modificación de dicha zeolita comprenden una etapa b) de al menos un intercambio parcial o completo de dichos cationes alcalinos pertenecientes a los grupos IA y IIA de la tabla periódica introducidos durante la etapa a), con cationes  $\text{NH}_4^+$ .
7. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consiste en mezclar dicha zeolita Y inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos seleccionados de bases no alcalinas seleccionadas de amonios cuaternarios, usados solos o en una mezcla, los procesos para la modificación de dicha zeolita Y inicial desaluminizada no incluyen la etapa b) de al menos un intercambio intermedio parcial o completo.
8. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho proceso tiene lugar en la presencia de hidrógeno, a una temperatura mayor de  $200^\circ\text{C}$ , a una presión mayor de 1 MPa, estando la velocidad espacial entre 0,1

y  $20 \text{ h}^{-1}$  y la cantidad de hidrógeno introducido es tal que la relación de volumen litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está entre 80 y 5000 L/L.

9. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho proceso se usa en el llamado proceso de etapa única.

10. El proceso de acuerdo a la reivindicación 9, caracterizado porque dicho catalizador se usa en una zona de hidrocraqueo ubicada aguas debajo de una zona de hidrorefinación, sin usar separación intermedia entre las dos zonas.

11. El proceso para la modificación de una zeolita Y desaluminizada que comprende a) una etapa de tratamiento básico consistente de mezcla dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución básica acuosa una solución de compuestos básicos seleccionados de bases alcalinas y bases fuertes no alcalinas, siendo dicha etapa a) llevada a cabo a una temperatura entre  $40$  y  $100^{\circ}\text{C}$  y por una duración entre 5 minutos y 5 horas y al menos una etapa c) de tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura entre  $200$  y  $700^{\circ}\text{C}$ .

12. La zeolita Y desaluminizada modificada obtenida mediante el proceso para modificación de acuerdo a la reivindicación 11.

13. La zeolita Y desaluminizada modificada de acuerdo a la reivindicación 12 caracterizada porque dicha zeolita tiene un volumen mesoporo final medido por porosimetría de nitrógeno de al menos más del 10% relativo al volumen de mesoporo inicial de la zeolita USY inicial desaluminizada, un volumen microporo final medido por porosimetría de nitrógeno que no debe disminuir en más del 40%, relativo al volumen microporo inicial de dicha zeolita USY inicial desaluminizada, una acidez Brønsted más del 10% mayor relativa a la acidez Brønsted de la zeolita Y inicial desaluminizada y un parámetro de red cristalina  $a_0$  mayor que el parámetro inicial de red cristalina  $a_0$  de la zeolita Y inicial desaluminizada.

14. Los catalizadores que comprenden una fase activa que comprende al menos un elemento hidrogenante/deshidrogenante seleccionado de los elementos del

grupo VIB y de los elementos no preciosos del grupo de la tabla periódica, usados solo o en una mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminizada teniendo una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos mayor de 10%, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen mesoporo inicial medido por porosimetría de nitrógeno mayor de  $0,07 \text{ ml.g}^{-1}$ , y un parámetro inicial de red cristalina  $a_0$  entre  $24,38 \text{ \AA}$  y  $24,30 \text{ \AA}$ , siendo dicha zeolita modificada mediante el proceso de modificación de acuerdo a la reivindicación 14 y estando dicho catalizador en fase sulfuro.

|                                                                                                                                      |                                               |                                                                                                                                                                         |                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <br><b>Industria y Comercio</b><br>SUPERINTENDENCIA |                                               | <b>SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO</b><br><b>DIVISION DE NUEVAS CREACIONES</b><br><b>EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN</b><br><b>SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION</b> |                               |
| (21) N° de solicitud:                                                                                                                |                                               | (51) Int Cl: <b>A99Z 099/000</b>                                                                                                                                        |                               |
| 22) Fecha de solicitud:                                                                                                              |                                               | (71) Solicitante(s) <b>IFP ENERGIES NOUVELLES</b>                                                                                                                       |                               |
| (30) Prioridad                                                                                                                       | (31) <b>No. Prioridad</b><br><b>09/05.404</b> | (32) <b>Fecha</b><br><b>10/11/2009</b>                                                                                                                                  | (33) <b>País</b><br><b>FR</b> |
|                                                                                                                                      |                                               | (72) Inventor(es) <b>LAURENT SIMON</b><br><b>EMMANUELLE GUILLÉN</b>                                                                                                     |                               |
|                                                                                                                                      |                                               | (74) Apoderado: <b>LUZ CLEMENCIA DE PAEZ</b>                                                                                                                            |                               |
| (54) Titulo: <b>PROCESO DE HIDROCRAQUEO QUE USA UNA ZEOLITA MODIFICADA POR TRATAMIENTO BÁSICO</b>                                    |                                               |                                                                                                                                                                         |                               |

**Reivindicaciones:**

1. Los procesos para hidrocrackeo y/o hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos que usa un catalizador que comprende una fase activa que contiene al menos un componente hidrogenante/deshidrogenante seleccionado del grupo de elementos VIB y de los elementos no preciosos del grupo VIII de la tabla periódica, usado solo o en una mezcla, y un soporte que comprende al menos una zeolita Y desaluminizada que tiene una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,5 y 20, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos mayores de 10%, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita, un volumen mesoporo inicial medido mediante porosimetría de nitrógeno mayor de 0,07 ml.g<sup>-1</sup>, y un parámetro inicial de red cristalina a<sub>0</sub> entre 24,38 Å y 24,30 Å, siendo modificada dicha zeolita mediante un proceso de modificación que comprende etapa única a) de tratamiento básico consistente de mezclar dicha zeolita Y desaluminizada con una solución básica acuosa, siendo dicha solución básica acuosa una solución de compuestos básicos seleccionados de bases alcalinas y de bases fuertes no alcalinas, siendo llevada a cabo dicha etapa a) a una temperatura entre 40 y 100°C y con una duración entre 5 minutos y 5 horas y al menos una etapa c) de tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura entre 200 y 700°C, estando dicho catalizador en fase sulfuro.

2. El proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no precioso del grupo VIII, estando el contenido de metal del grupo VIB, en óxido equivalente, entre 5 y 40 % en peso en relación al peso total de dicho catalizador y estando el contenido de metal no precioso del grupo VIII, en óxido equivalente, entre 0,5 y 10 % en peso en relación al peso total de dicho catalizador.

3. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la zeolita Y inicial desaluminizada tiene, antes de ser modificada, una relación atómica inicial general de sílice a aluminio entre 2,7 y 10,0.

4. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la zeolita Y inicial desaluminizada tiene, antes de ser modificada, una fracción de peso inicial de átomos de aluminio extra-cristalinos mayor de 30% en peso, relativa al peso total de aluminio presente en la zeolita.

5. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las bases alcalinas usadas en la solución básica acuosa de la etapa a) se seleccionan de carbonatos de metales alcalinos y de hidróxidos de metales alcalinos, y las bases no alcalinas son seleccionadas de amonios cuaternarios, usados solos o en una mezcla.

6. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consiste en mezclar dicha zeolita Y inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos seleccionados de bases alcalinas, los procesos para la modificación de dicha zeolita comprenden una etapa b) de al menos un intercambio parcial o completo de dichos cationes alcalinos pertenecientes a los grupos IA y IIA de la tabla periódica introducidos durante la etapa a), con cationes NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

7. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso en que la etapa a) del tratamiento básico consiste en mezclar dicha zeolita Y inicial desaluminizada con una solución básica acuosa de compuestos seleccionados de bases no alcalinas seleccionadas de amonios cuaternarios, usados solos o en una mezcla, los procesos para la modificación de dicha zeolita Y inicial desaluminizada no incluyen la etapa b) de al menos un intercambio intermedio parcial o completo.

8. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho proceso tiene lugar en la presencia de hidrógeno, a una temperatura mayor de 200°C, a una presión mayor de 1 MPa, estando la velocidad espacial entre 0,1 y 20 h<sup>-1</sup> y la cantidad de hidrógeno introducido es tal que la relación de volumen litros de hidrógeno/litros de hidrocarburo está entre 80 y 5000 L/L.

9. El proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho proceso se usa en el llamado proceso de etapa única.

10. El proceso de acuerdo a la reivindicación 9, caracterizado porque dicho catalizador se usa en una zona de hidrocrackeo ubicada aguas debajo de una zona de hidrorefinación, sin usar separación intermedia entre las dos zonas.

SS

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-140648-00000-0000

Fecha: 2010-11-10 11:44:43 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 89,946  
FECHA : OCTUBRE 25 DE 2010

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE       | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|-------------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CAVELIER ABOGADOS | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 146320683 | 25/10/2010 | 58,271,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT.   | RENTISTICO              | CONCEPTO                             | TOTAL CONCEPTO |
|---------|-------------------------|--------------------------------------|----------------|
| 1       | 50005-01-01 SOLICITUDES | 85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN | 464,000.00     |
| TOTAL : |                         |                                      | \$ 464,000.00  |

SOM: CUATROCIENTOS SESENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

COLO: 17934-801-004-4

56

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 93,043  
FECHA : NOVIEMBRE 2 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-140648- -00000-0000

Fecha: 2010-11-10 11:44:43 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE       | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO  | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|-------------------|--------------|-----------------|-----------|-----------|------------|---------------|
| CAVELIER ABOGADOS | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 146320694 | 02/11/2010 | 30,766,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO    | TOTAL CONCEPTO                       |
|-------|-------------|-------------|--------------------------------------|
| 1     | 50005-01-01 | SOLICITUDES | *** S.DISTINTIVO CAMBIO TITULARIDAD- |
|       |             | TOTAL :     | \$ 350,000.00                        |

SON: TRESCIENTOS CINCUENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

0010: 17934- - 801-004-4

59



No. 10-140648-00000-0000

Fecha: 2010-11-10 11:44:43 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

|                                              |                                                                                     |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una patente.                                             |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud   |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Descripción de la invención                                                         |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento) |
| Completa <input checked="" type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                 |

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

|                                   |                                                                                                                         |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita una PCT                                                                                      |
| <input type="checkbox"/>          | Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen) |
| <input type="checkbox"/>          | Dibujos de ser estos pertinentes                                                                                        |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)                                     |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                                     |

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                                           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita Diseño industrial                                                              |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud                         |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                                             |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                                                       |

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

|                                   |                                                                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/>          | Indicación que se solicita un esquema de trazado                                  |
| <input type="checkbox"/>          | Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud |
| <input type="checkbox"/>          | Representación gráfica de un esquema de trazado                                   |
| <input type="checkbox"/>          | Comprobante de pago de las tasas establecidas                                     |
| Completa <input type="checkbox"/> | Incompleta <input type="checkbox"/>                                               |



Bogotá D.C.,  
2020

Doctor(a)  
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA  
Apoderado(a) y/o Representante de  
IFP ENERGIES NOUVELLES

|            |                |           |
|------------|----------------|-----------|
| REFERENCIA | Radicación No. | 10 140648 |
|            | Trámite        | 2         |
|            | Evento         | 1         |
|            | Actuación      | 430       |
|            | Oficio No.     | 15307     |

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

1. Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.
2. Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el(los) inventor(s) al(los) solicitante(s) o a su(s) causante(s) (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL  
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha  
adpa11

26 NOV. 2010