

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 415**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/10 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 1/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11743260 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2598611**

54 Título: **Procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina en presencia de un catalizador sulfuro soportado preparado por medio de al menos un oligosacárido cíclico**

30 Prioridad:

29.07.2010 FR 1003191

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

27.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIEHL, FABRICE y
DEVERS, ELODIE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 463 415 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina en presencia de un catalizador sulfuro soportado preparado por medio de al menos un oligosacárido cíclico

5

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con el campo de los hidrotratamientos de cargas hidrocarbonadas que contienen azufre, preferentemente de tipo gasolina y especialmente de tipo gasolina de craqueo catalítico. Más concretamente, se relaciona con la hidrodesulfuración de fracciones de gasolina cuyo contenido en azufre necesita ser disminuido para valorizar dichas fracciones en el pool de gasolina limitando la pérdida de octanaje.

10

Técnica anterior

El endurecimiento de las normas de contaminación por automóviles en 2009 en la comunidad europea obliga a los refinadores a reducir en gran medida el contenido en azufre en los gasóleos y las gasolinas, como máximo a 10 partes por millón en peso (ppm) de azufre en los gasóleos y las gasolinas, a partir del 1 de enero de 2009, frente a 50 ppm desde el 1 de enero de 2005 (medido por el método ASTM D-4294). Estas normas conciernen no solamente al contenido total en azufre, sino también a la naturaleza de los compuestos azufrados, tales como los mercaptanos. Estas imposiciones se traducen en una necesidad de nuevas unidades de refinado o en un fuerte aumento de la actividad en condiciones isovolumétricas de los catalizadores de hidrotratamiento. Por otra parte, estas nuevas normas van también acompañadas de imposición en términos de calidad de producto, como por ejemplo para las gasolinas de un alto octanaje.

15

20

La producción de gasolinas reformuladas, es decir, procedentes de procedimientos de hidrotratamiento, que respondan a las nuevas normas medioambientales necesita especialmente que se disminuya lo menos posible su concentración en monoolefinas con el fin de conservar un octanaje elevado, pero que se disminuya de manera importante su contenido en azufre. Las gasolinas de craqueo catalítico (FCC), que pueden representar de un 30 a un 50% en volumen del pool de gasolina, presentan contenidos en olefinas y en azufre elevados. El azufre presente en las gasolinas reformuladas es imputable, en cerca de un 90% en peso, a la gasolina de craqueo catalítico. La desulfuración (la hidrodesulfuración) de las gasolinas y principalmente de las gasolinas de craqueo catalítico (FCC) es, por lo tanto, de una importancia evidente para el respeto de las especificaciones. El hidrotratamiento (o hidrodesulfuración) de las gasolinas de craqueo catalítico, cuando se realiza en condiciones clásicas conocidas por el experto en la materia, permite reducir el contenido en azufre de la fracción. Sin embargo, este procedimiento presenta el gran inconveniente de conllevar una caída muy importante del octanaje de la fracción, debido a la saturación del conjunto de las olefinas en el curso del hidrotratamiento. Se han propuesto, pues, procedimientos que permiten desulfurar profundamente las gasolinas de craqueo catalítico manteniendo el octanaje a un nivel elevado, es decir, manteniendo una buena selectividad (razón entre hidrodesulfuración e hidrogenación de las olefinas). Por ejemplo, la patente EE.UU. 5.318.690 propone un procedimiento consistente en fraccionar la gasolina, suavizar la fracción ligera e hidrotratar la fracción pesada sobre un catalizador convencional, y en tratarla luego sobre una zeolita ZSM-5 para que vuelva a tener aproximadamente el octanaje inicial.

25

30

35

40

Además de la selectividad, otro rendimiento catalítico que los refinadores buscan mejorar es la actividad catalítica. Un medio eficaz para aumentar la actividad de los catalizadores soportados es aumentar la cantidad de fase activa en forma de sulfuro, lo que se traduce previamente en un depósito máximo de la fase activa en forma de óxido asociada a la superficie del soporte. Sin embargo, esta cantidad máxima (habitualmente depositada por impregnación en seco) está limitada por las propiedades de textura del soporte, y en particular por su superficie específica y su volumen poroso. Además, en el caso particular de que el soporte utilizado lleve el elemento aluminio, esta concentración importante de fase de óxido depositada favorece la formación de fases de óxidos cristalizados del tipo $Al_2(MoO_4)_3$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, etc., que muestran ser refractarias a la etapa de sulfuración. Esto se traduce lógicamente en una pérdida indirecta de la actividad catalítica, ya que no se utiliza toda la fase de óxido depositada al máximo de su potencial. Por otra parte, un aumento del contenido en fase activa puede dar lugar a la formación de cristalitos de MoO_3 , NiO , CoO , Co_3O_4 o $CoMoO_4$ de un tamaño suficientemente importante como para ser detectables por DRX. Estas especies son igualmente conocidas por disminuir el índice de sulfuración de los catalizadores de hidrotratamiento, y por lo tanto sus rendimientos.

45

50

55

La composición y la utilización de los catalizadores de hidrotratamiento y especialmente de los catalizadores de hidrodesulfuración están particularmente bien descritas en el artículo de B. S Clausen, H. T. Topsøe y F. E. Massoth, en la obra *Catalysis Science and Technology*, 1996, volumen 11, Springer-Verlag. Así, estos catalizadores comprenden generalmente al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. Las formulaciones más habituales son de tipo cobalto-molibdeno (CoMo), níquel-molibdeno (NiMo) y níquel-tungsteno (NiW). Estos catalizadores pueden presentarse en forma másica o bien en el estado soportado. En este último caso, la matriz porosa es generalmente un óxido amorfo o mal cristalizado

60

(alúmina, silicoalúmina, etc.) eventualmente asociado a una criba molecular zeolítica o no zeolítica. Después de la preparación, dichos catalizadores se presentan frecuentemente en forma de óxido. Siendo su forma activa y estable para los procedimientos de hidrotratamiento, y especialmente para los procedimientos de hidrodesulfuración, la forma sulfurada, estos catalizadores son sometidos a una etapa de sulfuración.

Sin embargo, la dispersión de la fase activa o de estos precursores óxido u oxi-hidróxido está directamente ligada a la superficie específica ofrecida por el soporte: para grandes densidades superficiales de molibdeno, se ha descrito, en efecto, la formación de fases refractarias a la sulfuración por sinterización; se trata, por ejemplo en el caso de los catalizadores CoMo, de las fases CoMoO_4 o Co_3O_4 (B. S Clausen, H. T. Topsøe y F.E. Massoth, en la obra *Catalysis Science and Technology*, volumen 11 (1996), Springer-Verlag). Se necesita desarrollar nuevas técnicas de preparación de los catalizadores para mejorar aún los rendimientos de estos catalizadores y satisfacer las legislaciones futuras.

En particular, conviene controlar las interacciones entre el soporte y los precursores de la fase activa que dan lugar a especies refractarias a la sulfuración (por ejemplo, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoAl_2O_4 o NiAl_2O_4), inútiles para la reacción catalítica y que tienen efectos indeseables sobre la actividad catalítica.

Así, cualquier medio destinado a limitar la formación de estas fases, ya sean refractarias a la sulfuración, ya sea que induzcan una inmovilización de las especies en una forma catalíticamente menos activa, sería interesante para conseguir una mejora significativa de los rendimientos de los catalizadores de hidrotratamiento, y especialmente de los catalizadores de hidrodesulfuración. En este sentido, se han desarrollado varios ejes de investigación. Entre ellos, han resultado prometedoras las soluciones técnicas que permiten modificar las interacciones soporte - precursores de fases de óxidos. Por ejemplo, la solicitud de patente WO 2007/084438A2 muestra que el empleo de agentes acomplejantes, tales como el ácido nitrilotriacético (ANT) o el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), permite obtener catalizadores de hidrotratamiento, y especialmente catalizadores de hidrodesulfuración, de las gasolinas soportadas sobre sílice que presentan una muy buena selectividad frente a la desulfuración de las gasolinas de craqueo catalítico (FCC), limitando la saturación de las olefinas. Se ha descrito también en la solicitud de patente EP-A-601.722 un catalizador de hidrotratamiento de aceite preparado en presencia de un agente aditivo seleccionado entre los dialcoholes o los trialcoholes de 2 a 10 átomos de carbono por molécula, los éteres de dichos alcoholes, los monosacáridos o los disacáridos. La adición de este tipo de aditivos permite mejorar la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento.

Resumen e interés de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina que contiene hidrocarburos que tienen al menos 2 átomos de carbono por molécula y que tiene un punto de ebullición final inferior o igual a 250°C , cuyo procedimiento consiste en poner en contacto dicha fracción de gasolina con al menos un catalizador cuya fase activa comprende al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB depositados sobre un soporte formado por al menos un óxido, siendo preparado dicho catalizador según un procedimiento que comprende al menos:

- i) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos una solución que contiene al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB;
- ii) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4);
- iii) al menos una etapa de secado para obtener al menos dicho metal del grupo VIII y al menos dicho metal del grupo VIB en forma de óxido, y después
- iv) al menos una etapa de sulfuración, de forma que dicha fase activa se presenta en forma de sulfuro,

pudiendo ser realizadas las etapas i) y ii) por separado, en un orden indiferente, o simultáneamente.

Conforme al procedimiento de hidrodesulfuración según la invención, dicho metal del grupo VIII presente en la fase activa es preferentemente el cobalto y dicho metal del grupo VIB presente en la fase activa es preferentemente el molibdeno. Conforme al procedimiento de hidrodesulfuración según la invención, dicho catalizador es preferentemente preparado en presencia de una ciclodextrina como compuesto orgánico.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un catalizador sulfurado cuya fase activa comprende al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente un metal no noble del grupo VIII, y al menos un metal del grupo VIB, y que es preparado en presencia de al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4), preferiblemente por una ciclodextrina, presenta, cuando se utiliza en un procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina, rendimientos catalíticos mejorados, especialmente en términos de actividad catalítica y/o en términos de selectividad. Resultan de

ello, en particular, una acentuada reducción del contenido en azufre de la fracción de gasolina obtenida como resultado de dicho procedimiento de hidrodesulfuración, especialmente cuando el soporte del catalizador es a base de alúmina, y/o la obtención de una fracción de gasolina cuya pérdida de octanaje es muy pequeña, especialmente cuando el soporte es a base de sílice.

5

Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina que contiene hidrocarburos que tienen al menos 2 átomos de carbono por molécula y que tiene un punto de ebullición final inferior o igual a 250°C, cuyo procedimiento consiste en poner en contacto dicha fracción de gasolina con al menos un catalizador cuya fase activa comprende al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB depositados sobre un soporte formado por al menos un óxido, siendo preparado dicho catalizador según un procedimiento que comprende al menos:

15 i) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos una solución que contiene al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB;

ii) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4);

20 iii) al menos una etapa de secado para obtener al menos dicho metal del grupo VIII y al menos dicho metal del grupo VIB en forma de óxido, y después

iv) al menos una etapa de sulfuración, de forma que dicha fase activa se presenta en forma de sulfuro,

25

pudiendo ser realizadas las etapas i) y ii) por separado, en un orden indiferente, o simultáneamente.

Dicha fracción de gasolina, tratada en el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención, es una fracción de gasolina que contiene azufre e hidrocarburos olefínicos. Contiene hidrocarburos, en particular hidrocarburos olefínicos, que tienen al menos 2 átomos de carbono por molécula, preferiblemente al menos 5 átomos de carbono por molécula, y presenta un punto de ebullición final inferior o igual a 250°C. Dicha fracción de gasolina contiene preferiblemente hidrocarburos, en particular hidrocarburos olefínicos, que tienen de 5 a 8 átomos de carbono por molécula. Dicha fracción procede preferiblemente de una unidad de coquefacción (coking según la terminología anglosajona), de una unidad de viscorreducción (visbreaking según la terminología anglosajona), de una unidad de vapocraqueo (steam cracking según la terminología anglosajona) o de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking, FCC, según la terminología anglosajona). Ventajosamente, dicha fracción de gasolina puede eventualmente estar compuesta por una fracción significativa de gasolina procedente de otros procedimientos de producción, tales como la destilación atmosférica (gasolina procedente de una destilación directa o gasolina straight run según la terminología anglosajona), o de procedimientos de conversión (gasolina de coquefacción o de vapocraqueo). Dicha fracción de gasolina presenta un contenido ponderal en azufre comprendido entre 200 y 5.000 ppm, preferentemente entre 500 y 2.000 ppm. Dicha fracción de gasolina es muy preferiblemente una fracción procedente de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado. Dicha fracción de gasolina procedente de una unidad de craqueo catalítico, ventajosamente tratada en el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención, contiene aproximadamente de un 20 a un 40% en peso de compuestos olefínicos, tales como el 2,3-dimetil-1-buteno, el 4,4-dimetilciclopenteno, el 2-metil-2-hepteno y el 1-hexeno, de un 30 a un 60% en peso de compuestos aromáticos, tales como el etilbenceno y el ortoxileno, y de un 20 a un 50% en peso de compuestos saturados de tipo parafinas o naftenos, tales como el 2-metilhexano y el 1-metilciclopentano. Entre los compuestos olefínicos, las olefinas ramificadas, en particular el 3-metil-cis-2-penteno y el 3-metil-cis-3-hexeno, son mayoritarias con respecto a las olefinas lineales y cíclicas, tales como el 1-hexeno, el 1-hepteno y el ciclopenteno. Dicha fracción de gasolina procedente de una unidad de craqueo catalítico, ventajosamente tratada en el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención, puede contener una pequeña cantidad, es decir, no mayor del 5% en peso de la fracción de gasolina, de compuestos poliinsaturados de tipo diolefínico o acetilénico, estando preferiblemente comprendida la presencia de estos compuestos poliinsaturados entre 100 ppm y un 5% en peso, muy preferiblemente entre 100 ppm y un 2% en peso. Dicha fracción de gasolina procedente de una unidad de craqueo catalítico presenta preferiblemente un contenido ponderal en azufre comprendido entre 200 y 5.000 ppm, preferentemente entre 500 y 2.000 ppm.

55

Los compuestos azufrados presentes en la fracción de gasolina que se ha de tratar según el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención, en particular presentes en la fracción de gasolina procedente de una unidad de craqueo catalítico, son especialmente compuestos tiofénicos, tales como el 3-metiltiofeno y el 3,4-dimetiltiofeno, y compuestos benzotiofénicos, tales como el benzotiofeno, no estando presentes los mercaptanos (compuestos azufrados no cíclicos que presentan una unión S-H), por ejemplo el propanotiol, más que en una pequeña cantidad, es decir, en un contenido ponderal que varía ventajosamente entre 10 y 100 ppm.

60

El procedimiento de hidrodesulfuración según la invención está destinado a mejorar la conversión de los compuestos

azufrados presentes en la fracción de gasolina por una actividad catalítica incrementada del catalizador, para reducir el contenido en azufre en la fracción de gasolina destinada a ser integrada en el pool de gasolina, y/o a mejorar la selectividad de dicho catalizador para limitar la hidrogenación de los compuestos monoolefínicos y de los compuestos aromáticos que tienen un octanaje elevado en compuestos saturados con un octanaje disminuido.

5 Según la composición del catalizador utilizado, el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención permite una mejora de la actividad catalítica sin degradación de la selectividad, o también una mejora de la selectividad sin degradación de la actividad catalítica.

10 La utilización tecnológica del procedimiento de hidrodesulfuración según la invención es, por ejemplo, realizada por inyección de la fracción de gasolina y del hidrógeno en al menos un reactor de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho burbujeante, preferiblemente en un reactor de lecho fijo.

15 El procedimiento de hidrodesulfuración según la invención es realizado en fase gaseosa. Se utiliza en las condiciones operativas siguientes: una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, preferiblemente entre 250 y 350°C, y una presión total comprendida entre 1 y 3,5 MPa y más preferiblemente entre 1 MPa y 2,5 MPa, con una razón volumen de hidrógeno a volumen de fracción de gasolina comprendida entre 100 y 600 litros por litro y más preferiblemente entre 200 y 400 litros por litro. Finalmente, la velocidad volúmica por hora (VVH) es la inversa del tiempo de contacto expresada en horas. Se define por la razón del caudal volúmico de fracción de gasolina líquida con respecto al volumen de catalizador cargado en el reactor. Está generalmente comprendida entre 1 y 10 h⁻¹, preferiblemente entre 2 y 8 h⁻¹.

20

25 El catalizador empleado para la realización del procedimiento de hidrodesulfuración según la invención comprende una fase metálica activa depositada sobre un soporte, cuya fase activa tiene al menos un metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos y al menos un metal del grupo VIB de la clasificación periódica de los elementos. Preferiblemente, la fase activa de dicho catalizador incluye además fósforo.

30 En general, el contenido en metal(es) del grupo VIB en dicho catalizador óxido procedente de dicha etapa iii) está comprendido entre el 1 y el 20% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB, preferiblemente entre el 1,5 y el 18% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB, muy preferiblemente entre el 2,5 y el 18% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB. Preferentemente, el metal del grupo VIB es el molibdeno o el tungsteno o una mezcla de estos dos elementos, y más preferiblemente el metal del grupo VIB está constituido únicamente por molibdeno o por tungsteno. El metal del grupo VIB es muy preferiblemente el molibdeno.

35 En general, el contenido en metal(es) del grupo VIII en dicho catalizador óxido procedente de dicha etapa iii) está comprendido entre el 0,1 y el 20% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII, preferiblemente comprendido entre el 0,2 y el 10% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII, muy preferiblemente comprendido entre el 0,3 y el 5% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII. Preferentemente, el metal del grupo VIII es un metal no noble del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos. Muy preferiblemente, dicho metal del grupo VIII es el cobalto o el níquel o una mezcla de estos dos elementos, y más preferiblemente el metal del grupo VIII está constituido únicamente por cobalto o por níquel. El metal del grupo VIII es muy preferiblemente el cobalto.

40

45 La razón molar de metal(es) del grupo VIII a metal(es) del grupo VIB en el catalizador óxido procedente de dicha etapa iii) está preferiblemente comprendida entre 0,1 y 0,8, muy preferiblemente comprendida entre 0,2 y 0,6 y aún más preferiblemente comprendida entre 0,3 y 0,5.

50 Cuando el catalizador contiene fósforo, el contenido en fósforo en dicho catalizador óxido procedente de dicha etapa iii) está preferentemente comprendido entre el 0,1 y el 10% en peso de P₂O₅, más preferiblemente entre el 0,2 y el 5% en peso de P₂O₅, muy preferiblemente entre el 0,3 y el 4% en peso de P₂O₅, aún más preferiblemente entre el 0,35 y el 3% en peso de P₂O₅.

La razón molar de fósforo a metal(es) del grupo VIB en el catalizador óxido procedente de dicha etapa iii) es superior o igual a 0,25, preferentemente superior o igual a 0,27, más preferiblemente comprendida entre 0,27 y 2,00, aún más preferiblemente comprendida entre 0,35 y 1,40.

55 El soporte sobre el cual se deposita la fase activa está ventajosamente formado por al menos un sólido poroso en forma de óxido seleccionado entre el grupo constituido por las alúminas, las sílices, las silicoalúminas o también los óxidos de titanio o de magnesio utilizados solos o en mezclas con la alúmina o la silicoalúmina. Es preferentemente seleccionado entre el grupo constituido por las sílices, las alúminas de transición y las silicoalúminas. Muy preferiblemente, el soporte está esencialmente constituido por una alúmina de transición o por la sílice. Un soporte esencialmente constituido por una alúmina de transición comprende al menos un 51% en peso, preferentemente al menos un 60% en peso, muy preferiblemente al menos un 80% en peso, incluso al menos un 90% en peso, de dicha alúmina de transición. Por alúmina de transición, se entiende, por ejemplo, una alúmina de fase alfa, una alúmina de fase delta, una alúmina de fase gamma o una mezcla de alúmina de estas diferentes fases. Un soporte

60

esencialmente constituido por sílice comprende al menos un 51% en peso, preferentemente al menos un 60% en peso, muy preferiblemente al menos un 80% en peso, incluso al menos un 90% en peso, de sílice. Según un primer modo muy preferido, dicho soporte está constituido únicamente por una alúmina de transición. Según un segundo modo muy preferido, dicho soporte está constituido únicamente por sílice. El volumen poroso del soporte está generalmente comprendido entre 0,4 y 1,4 cm³/g, preferentemente comprendido entre 0,5 y 1,3 cm³/g. La superficie específica del soporte está generalmente comprendida entre 40 y 300 m²/g, preferentemente entre 60 y 250 m²/g. Dicho soporte poroso se presenta ventajosamente en forma de perlas, de extrusionados, de pastillas o de aglomerados irregulares y no esféricos cuya forma específica puede resultar de una etapa de trituración. Muy ventajosamente, dicho soporte se presenta en forma de perlas o de extrusionados.

El catalizador utilizado en el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención es preparado según un procedimiento que comprende al menos:

- i) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos una solución que contiene al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB;
- ii) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4);
- iii) al menos una etapa de secado para obtener al menos dicho metal del grupo VIII y al menos dicho metal del grupo VIB en forma de óxido, y después
- iv) al menos una etapa de sulfuración, de forma que dicha fase activa se presenta en forma de sulfuro,

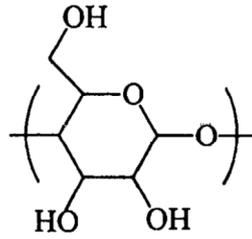
pudiendo ser realizadas las etapas i) y ii) por separado, en un orden indiferente, o simultáneamente.

Se puede realizar el depósito de al menos dicho metal del grupo VIII y de al menos dicho metal del grupo VIB sobre dicho soporte, conforme a la realización de dicha etapa i), por cualquier método bien conocido por el experto en la materia. Dicha etapa i) es preferiblemente realizada por impregnación del soporte con al menos una solución que contiene al menos un precursor de dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de dicho metal del grupo VIB. En particular, dicha etapa i) puede ser llevada a cabo por impregnación en seco, por impregnación en exceso o también por depósito-precipitación según métodos bien conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente, dicha etapa i) es realizada por impregnación en seco, la cual consiste en poner en contacto el soporte del catalizador con al menos una solución que contenga al menos un precursor de dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de dicho metal del grupo VIB, cuyo volumen es igual al volumen poroso del soporte que se ha de impregnar. Esta solución contiene los precursores metálicos del o de los metales del grupo VIII y del o de los metales del grupo VIB a la concentración deseada. Dicha solución puede igualmente contener agua oxigenada, especialmente en caso de que el metal del grupo VIII sea el cobalto y el metal del grupo VIB sea el molibdeno.

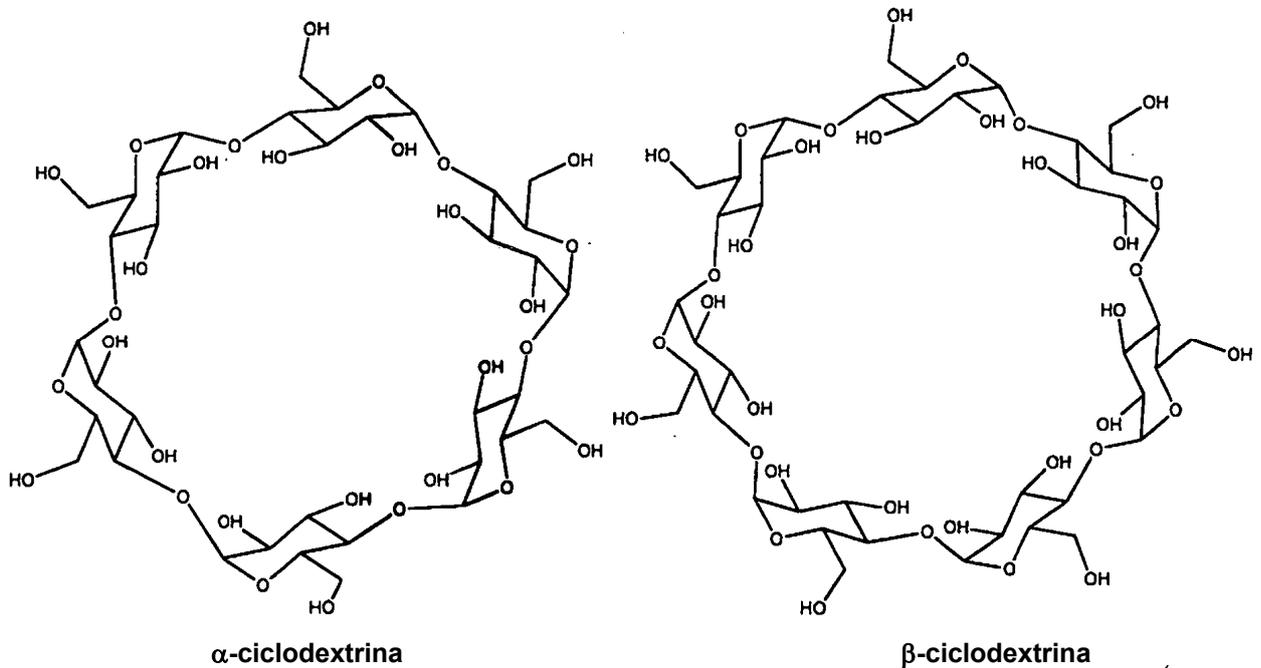
Dicho(s) metal(es) del grupo VIII y dicho(s) metal(es) del grupo VIB son puestos en contacto con dicho soporte por medio de cualquier precursor metálico soluble en fase acuosa o en fase orgánica. Preferiblemente, dicho(s) precursor(es) del/de los metal(es) del grupo VIII y dicho(s) precursor(es) del/de los metal(es) del grupo VIB son introducidos en solución acuosa. Cuando el metal del grupo VIII es el cobalto, se utiliza ventajosamente como precursor el nitrato de cobalto, el hidróxido de cobalto o el carbonato de cobalto. Cuando el metal del grupo VIII es el níquel, se utiliza ventajosamente como precursor el nitrato de níquel, el hidróxido de níquel o el carbonato de níquel. Cuando dicho metal del grupo VIB es el molibdeno, se utiliza ventajosamente el heptamolibdato de amonio o el óxido de molibdeno. Cuando dicho metal del grupo VIB es el tungsteno, se utiliza ventajosamente el metatungstato de amonio. Cuando está presente el fósforo en la fase activa del catalizador, se utiliza ventajosamente como precursor el ácido fosfórico. También se puede utilizar cualquier otra sal conocida por el experto en la materia que presente una solubilidad suficiente en solución acuosa y pueda descomponerse durante una etapa de secado, en particular durante la etapa de secado según dicha etapa iii).

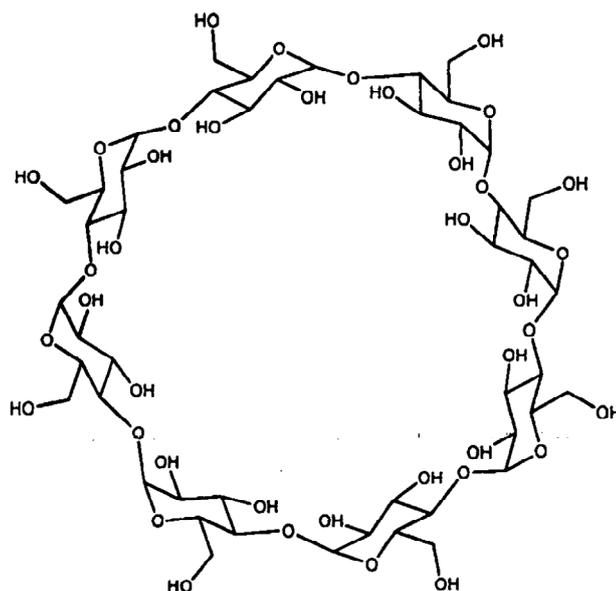
El contacto de dicho compuesto orgánico empleado para la realización de dicha etapa ii) con dicho soporte es realizado por impregnación, especialmente por impregnación en seco o impregnación en exceso, preferiblemente por impregnación en seco. Dicho compuesto orgánico es preferiblemente impregnado sobre dicho soporte tras solubilización en solución acuosa. La solución de impregnación comprende ventajosamente un ácido, por ejemplo ácido acético.

Dicho compuesto orgánico está formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4). A continuación, se da una representación espacial de una subunidad de glucopiranosas:



Dicho compuesto orgánico es preferiblemente seleccionado entre las ciclodextrinas, las ciclodextrinas sustituidas, las ciclodextrinas polimerizadas y las mezclas de ciclodextrinas. Las ciclodextrinas son una familia de oligosacáridos cíclicos compuestos por subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4). Se trata de moléculas jaula. Según la invención, las ciclodextrinas preferidas son la α -ciclodextrina, la β -ciclodextrina y la γ -ciclodextrina, respectivamente compuestas por 6, 7 y 8 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4). A continuación, se dan las representaciones desarrolladas de la α -ciclodextrina, de la β -ciclodextrina y de la γ -ciclodextrina. Se utiliza preferiblemente para la realización de dicha etapa ii) la β -ciclodextrina compuesta por 7 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4). Las ciclodextrinas son compuestos comercializados.



 γ -ciclodextrina

Las ciclodextrinas sustituidas ventajosamente empleadas para la realización de dicha etapa ii) están constituidas por 6, 7 ó 8 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4), una al menos de las cuales está mono- o polisustituida. Los sustituyentes pueden estar fijados sobre uno o más grupos hidroxilo presentes en la molécula, a saber, sobre los grupos hidroxilo directamente unidos al anillo de una unidad de glucopiranosas y/o sobre el hidroxilo unido al grupo CH_2 , unido a su vez al anillo de una unidad de glucopiranosas. Más preferiblemente, dichas ciclodextrinas sustituidas llevan uno o más sustituyentes, idénticos o diferentes, seleccionados entre los radicales alquilo saturados o no, funcionalizados o no, y las funciones éster, carbonilo, carboxilo, carboxilato, fosfato, éter, poliéter, urea, amida, amino, triazol o amonio. Las ciclodextrinas sustituidas preferidas son las ciclodextrinas metiladas, etiladas, propiladas, aliladas (es decir, que poseen una función que tiene como fórmula semidesarrollada $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), succiniladas (es decir, que poseen una función que tiene como fórmula semidesarrollada $\text{R}-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$), carboxiladas, carboximetiladas, acetiladas, 2-hidroxipropiladas y polioxitiladas. Los grupos mono- o polisustituyentes de la ciclodextrina pueden ser también una molécula de monosacárido o disacárido, tal como una molécula de maltosa, glucosa, fructosa o sacarosa.

Las ciclodextrinas sustituidas particularmente ventajosas para la realización de dicha etapa ii) son la hidroxipropil-beta-ciclodextrina y las beta-ciclodextrinas metiladas.

Las ciclodextrinas polimerizadas ventajosamente empleadas para la realización de dicha etapa ii) son polímeros cuyos monómeros están cada uno constituidos por un oligosacárido cíclico compuesto por 6, 7 ó 8 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4), sustituidas o no. Una ciclodextrina en forma polimerizada, entrecruzada o no, que puede ser ventajosamente utilizada para la realización de dicha etapa ii) es, por ejemplo, del tipo de la obtenida por polimerización de monómeros de beta-ciclodextrina con epíclorhidrina o un poliácido.

Las mezclas de ciclodextrinas ventajosamente empleadas para la realización de dicha etapa ii) utilizan ciclodextrinas sustituidas o no. Dichas mezclas podrán, a modo de ejemplo, contener conjuntamente y en proporciones variables cada uno de los tres tipos de ciclodextrinas (alfa, beta y gamma).

La introducción de dicho compuesto orgánico, preferiblemente de una ciclodextrina y muy preferiblemente de la beta-ciclodextrina, para la realización de dicha etapa ii) es tal que la razón molar {(metal(s) de los grupos (VIII + VIB) en forma de óxido presente en la fase activa del catalizador obtenido al final de dicha etapa iii)/compuesto orgánico} está comprendida entre 10 y 300 y preferentemente entre 25 y 180. Los metales de los grupos VIII y VIB tomados en cuenta para el cálculo de dicha razón molar son los metales introducidos para la realización de dicha etapa i) y que se encuentran en forma de óxido en la fase activa del catalizador procedente de dicha etapa iii). Dichos metales de los grupos VIII y VIB pueden en consecuencia encontrarse en forma de sulfuro: se sulfurarán previamente a la realización del procedimiento de hidrodesulfuración según la invención.

El procedimiento de preparación del catalizador utilizado en el procedimiento de hidrodesulfuración según la invención conlleva varios modos de realización.

Un primer modo de realización consiste en efectuar dichas etapas i) y ii) de manera simultánea para que dicho compuesto orgánico, preferentemente una ciclodextrina, y al menos dicho precursor de al menos dicho metal del grupo VIII y al menos dicho precursor de al menos dicho metal del grupo VIB presentes en la fase activa se coimpregnen sobre dicho soporte (etapa de coimpregnación). Dicho primer modo de realización comprende ventajosamente la realización de una o más etapas i). En particular, una o más etapas i) preceden y/o siguen ventajosamente a dicha etapa de coimpregnación. Según dicho primer modo de realización, cada una de las etapas de (co)impregnación realizadas va preferiblemente seguida de una etapa de maduración, luego de al menos una etapa de secado y luego eventualmente de al menos una etapa de calcinación, siendo realizada preferiblemente dicha etapa de calcinación cuando el soporte comprende, y preferentemente está constituido por, alúmina. En particular, dicha etapa de coimpregnación va seguida de al menos una etapa de secado conforme a dicha etapa iii). Dicho primer modo de realización puede incluir varias etapas de coimpregnación.

Un segundo modo de realización consiste en efectuar dicha etapa i) previamente a dicha etapa ii). Según dicho segundo modo de realización, una o varias etapas i) de depósito de al menos dicho metal del grupo VIII y de al menos dicho metal del grupo VIB presentes en la fase activa del catalizador preceden a dicha etapa ii). Preferentemente, cada una de dichas etapas i) va inmediatamente seguida de una etapa de maduración y luego de al menos una etapa de secado. En particular, la última etapa i) va ventajosamente seguida de al menos una etapa de secado según dicha etapa iii) antes de la realización de dicha etapa ii). Dicha etapa ii) va ventajosamente seguida de una etapa de maduración y luego de al menos una etapa de secado, la cual es realizada en las mismas condiciones que las utilizadas para dicha etapa iii), y eventualmente de al menos una etapa de calcinación, siendo preferiblemente realizada dicha etapa de calcinación cuando el soporte comprende, y preferentemente está constituido por, alúmina.

Un tercer modo de realización consiste en efectuar dicha etapa ii) previamente a dicha etapa i). Dicha etapa ii) va preferiblemente inmediatamente seguida de una etapa de maduración y luego de al menos una etapa de secado y eventualmente de al menos una etapa de calcinación antes de la realización de dicha etapa i). Ventajosamente, dicha etapa ii) va seguida de varias etapas i). La preparación del catalizador según dicho tercer modo de realización finaliza ventajosamente con dicha etapa iii) de secado, la cual va eventualmente seguida de una etapa de calcinación.

Cada uno de los tres modos de realización antes descritos puede ser efectuado independientemente, de tal forma que el catalizador utilizado en el procedimiento según la invención es preparado ya sea según dicho primer modo de realización, ya sea según dicho segundo modo de realización, ya sea también según dicho tercer modo de realización. Sin embargo, puede ser ventajoso asociar dicho primer modo con dicho segundo modo o con dicho tercer modo: tanto los metales del grupo VIII y del grupo VIB presentes en la fase activa como el compuesto orgánico, preferiblemente una ciclodextrina, se depositan al menos en dos veces sobre el soporte del catalizador, a saber, al menos una vez por coimpregnación y al menos una vez por impregnación sucesiva.

Dicha etapa iii) de secado, utilizada para la preparación del catalizador, preparado según al menos un modo de realización antes descrito, es realizada a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C. Es preferiblemente realizada durante un tiempo comprendido entre 1 y 20 horas. Dicha etapa iii) va ventajosamente seguida de al menos una etapa de calcinación, en particular cuando el soporte comprende, y preferentemente está constituido por, alúmina. La etapa eventual de calcinación es realizada a una temperatura comprendida entre 200 y 550°C, preferentemente entre 300 y 500°C. Es preferiblemente realizada durante un tiempo comprendido entre 1 y 6 horas.

El catalizador, obtenido como resultado de dicha etapa iii), tras la realización de las etapas i) y ii) según al menos uno de los tres modos de realización antes descritos, se encuentra en el estado de óxido.

La preparación del catalizador, utilizado en el procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina según la invención, comprende al menos una etapa iv) de sulfuración, de forma que dicha fase activa se presenta en forma de sulfuro. Dicha etapa iv) es efectuada tras la realización de las etapas i), ii) y iii). Se realiza por contacto de dicho catalizador, obtenido como resultado de la realización de dichas etapas i), ii) y iii) y eventualmente de una etapa de calcinación posterior, con al menos un compuesto orgánico azufrado descomponible y generador de H₂S, o por contacto directo de dicho catalizador con un flujo gaseoso de H₂S diluido en hidrógeno. Dicha etapa iv) de sulfuración puede ser realizada *in situ* (es decir, después de cargar el catalizador en la unidad de reacción del procedimiento de hidrodesulfuración según la invención) o *ex situ* (es decir, antes de cargar el catalizador en la unidad de reacción del procedimiento de hidrodesulfuración según la invención) a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C y más preferiblemente entre 300 y 500°C.

El catalizador, procedente de dicha etapa iv), se encuentra antes de la realización del procedimiento de hidrodesulfuración según la invención al menos parcialmente en forma sulfurada. Puede también comprender una fase metálica de óxido, que no se ha transformado durante dicha etapa de sulfuración iv). Dicho catalizador puede ser total o parcialmente liberado de dicho compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico

compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4).

La invención es ilustrada mediante los ejemplos siguientes.

5 Ejemplos

Se preparan los catalizadores A1, A2, A3 y A4, preparados respectivamente en los ejemplos 1, 2, 3 y 4, con un isocontenido en los elementos molibdeno, cobalto y fósforo. El soporte utilizado para la preparación de cada uno de los catalizadores A1, A2, A3 y A4 es un soporte de perlas de alúmina, que tiene un volumen poroso de 1,08 ml/g y una superficie BET igual a 81 m²/g.

Se preparan los catalizadores B1, B2 y B3, preparados respectivamente en los ejemplos 5, 6 y 7, con un isocontenido en los elementos molibdeno y cobalto. El soporte utilizado para la preparación de los catalizadores B1, B2 y B3 es un soporte de extrusionados de sílice que tiene un volumen poroso de 0,99 ml/g y una superficie BET igual a 238 m²/g.

Ejemplo 1 (comparativo): Preparación de un catalizador soportado A1 (catalizador óxido) y de un catalizador soportado A1' (catalizador sulfuro) de fórmula $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$

El catalizador A1 es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de hidróxido de cobalto y de ácido fosfórico, siendo el volumen de dicha solución que contiene los precursores de cobalto, de molibdeno y de fósforo rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte de alúmina. Se ajustan las concentraciones de precursores en la solución acuosa de manera que se depositen sobre el soporte de alúmina los contenidos ponderales en Co, Mo y P deseados. Después de una etapa de maduración durante 12 horas, se seca el sólido durante 12 horas a 120°C. Se calcina entonces el sólido bajo aire a 450°C durante 2 horas para obtener el catalizador A1.

El catalizador A1 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMoP, presenta un contenido en molibdeno de 7,6 expresado en % en peso de óxido MoO_3 , un contenido en cobalto de 1,4 expresado en % en peso de óxido CoO y un contenido en fósforo de 1,5 expresado en % en peso de óxido P_2O_5 . La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,35 y la razón molar P/Mo de 0,40.

El catalizador A1 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H_2S en hidrógeno (15% en vol. de H_2S en H_2). Se obtiene un catalizador A1' en forma de sulfuro.

Ejemplo 2 (invención): Preparación de un catalizador soportado A2 (catalizador óxido) y de un catalizador soportado A2' (catalizador sulfuro) de fórmula $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ en presencia de β -ciclodextrina (coimpregnación)

El catalizador A2 es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de hidróxido de cobalto y de ácido fosfórico, siendo el volumen de dicha solución que contiene los precursores de cobalto, de molibdeno y de fósforo rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte de alúmina. Se ajustan las concentraciones de precursores en la solución acuosa de manera que se depositen sobre el soporte de alúmina los contenidos ponderales en Co, Mo y P deseados. Dicha solución acuosa contiene también β -ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%), en una razón molar (Co+Mo)/ β -ciclodextrina de 30. Después de una etapa de maduración de 12 horas, se seca el sólido durante 12 horas a 120°C. Se calcina entonces el sólido bajo aire a 450°C durante 2 horas para obtener el catalizador A2.

El catalizador A2 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMoP, presenta un contenido en molibdeno de 7,5 expresado en % en peso de óxido MoO_3 , un contenido en cobalto de 1,5 expresado en % en peso de óxido CoO y un contenido en fósforo de 1,5 expresado en % en peso de óxido P_2O_5 . La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,38 y la razón molar P/Mo de 0,38.

El catalizador A2 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H_2S en hidrógeno (15% en vol. de H_2S en H_2). Se obtiene un catalizador A2' en forma de sulfuro.

Ejemplo 3 (invención): Preparación de un catalizador soportado A3 (catalizador óxido) y de un catalizador soportado A3' (catalizador sulfuro) de fórmula $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ en presencia de β -ciclodextrina (coimpregnación de Mo, Co y P y luego impregnación sucesiva de β -ciclodextrina)

El catalizador A3 es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de hidróxido de cobalto y de ácido fosfórico, siendo el volumen de dicha solución que contiene los precursores de cobalto, de molibdeno y de fósforo rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte de alúmina. Se ajustan las concentraciones de precursores en la solución acuosa de manera que se depositen sobre el

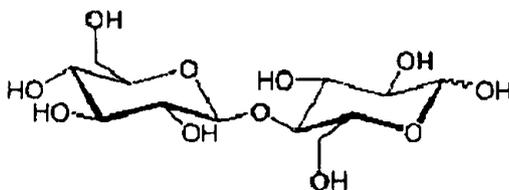
soporte de alúmina los contenidos ponderales en Co, Mo y P deseados. Después de una etapa de maduración de 12 horas, se seca el sólido durante 12 horas a 120°C. Una segunda etapa de impregnación en seco permite añadir el β-ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%) disuelta en agua al sólido secado obtenido previamente. La razón molar (Co+Mo)/β-ciclodextrina es de 30. Después de una etapa de maduración durante 12 horas, se seca el sólido durante 12 horas a 120°C. Se calcina entonces el sólido bajo aire a 450°C durante 2 horas para obtener el catalizador A3.

El catalizador A3 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMoP, tiene un contenido en molibdeno de 7,5 expresado en % en peso de óxido MoO₃, un contenido en cobalto de 1,4 expresado en % en peso de óxido CoO y un contenido en fósforo de 1,4 expresado en % en peso de óxido P₂O₅. La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,36 y la razón molar P/Mo de 0,41.

El catalizador A3 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H₂S en hidrógeno (15% en vol. de H₂S en H₂). Se obtiene un catalizador A3' en forma de sulfuro.

Ejemplo 4 (comparativo): Preparación de un catalizador soportado A4 (catalizador óxido) y de un catalizador soportado A4' (catalizador sulfuro) de fórmula CoMoP/Al₂O₃ en presencia de celobiosa (coimpregnación)

La celobiosa o β-D-glucopiranosil(1→4)-D-glucopiranososa es el producto de la degradación de la celulosa. Se trata de un diholósido de fórmula bruta C₁₂H₂₂O₁₁. No se trata de un oligosacárido cíclico. A continuación, se da la fórmula desarrollada de la celobiosa:



El catalizador A4 es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de hidróxido de cobalto y de ácido fosfórico, siendo el volumen de dicha solución que contiene los precursores de cobalto, de molibdeno y de fósforo rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte. Las concentraciones de precursores en la solución acuosa son ajustadas de manera que se depositen sobre el soporte los contenidos ponderales en Co, Mo y P deseados. La solución acuosa contiene también celobiosa (comercializada por VWR) en una razón molar (Co+Mo)/celobiosa de 30. Después de una etapa de maduración de 12 horas, se seca el sólido durante 12 horas a 120°C. Se calcina entonces el sólido bajo aire a 450°C durante 2 horas para obtener el catalizador A4.

El catalizador A4 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMoP, presenta un contenido en molibdeno de 7,4 expresado en % en peso de óxido MoO₃, un contenido en cobalto de 1,5 expresado en % en peso de óxido CoO y un contenido en fósforo de 1,5 expresado en % en peso de óxido P₂O₅. La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,39 y la razón molar P/Mo de 0,41.

El catalizador A4 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H₂S en hidrógeno (15% en vol. de H₂S en H₂). Se obtiene un catalizador A4' en forma de sulfuro.

Ejemplo 5 (comparativo): Preparación de un catalizador soportado B1 (catalizador óxido) y de un catalizador B1' (catalizador sulfuro) de fórmula CoMo/SiO₂

El catalizador B1 es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de carbonato de cobalto y de agua oxigenada, con una razón molar H₂O₂/MoO₃ de 4,5, siendo el volumen de la solución acuosa que contiene los precursores de los metales rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte de sílice. Se ajustan las concentraciones de precursores de Mo y Co en la solución acuosa de manera que se depositen sobre el soporte de sílice los contenidos ponderales en Co y Mo deseados. Después de una etapa de maduración de 12 horas, se seca luego el sólido durante 12 horas a 120°C.

El catalizador B1 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMo, tiene un contenido en molibdeno de 17,8 expresado en % en peso de óxido MoO₃ y un contenido en cobalto de 4,6 expresado en % en peso de óxido CoO. La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,50.

El catalizador B1 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H₂S en hidrógeno (15% en vol. de H₂S en H₂). Se obtiene un catalizador B1' en forma de sulfuro.

Ejemplo 6 (invención): Preparación de un catalizador soportado B2 (catalizador óxido) y de un catalizador soportado B2' (catalizador sulfuro) de fórmula CoMo/SiO₂ en presencia de β-ciclodextrina (coimpregnación)

5 El catalizador es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de carbonato de cobalto y de agua oxigenada, con una razón molar H₂O₂/MoO₃ de 4,5, siendo el volumen de dicha solución acuosa que contiene los precursores de los metales rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte de sílice. Se ajustan las concentraciones de precursores de Mo y Co en la solución acuosa de manera que se depositen sobre el soporte de sílice los contenidos ponderales en Co y Mo deseados. La solución acuosa contiene también β-ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%), en una razón molar (Co+Mo)/β-ciclodextrina de 30. Después de una etapa de maduración de 12 horas, se seca luego el sólido durante 12 horas a 120°C.

15 El catalizador B2 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMo, presenta un contenido en molibdeno de 17,7 expresado en % en peso de óxido MoO₃ y un contenido en cobalto de 4,6 expresado en % en peso de óxido CoO. La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,50. El catalizador B2 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H₂S en hidrógeno (15% en vol. de H₂S en H₂). Se obtiene un catalizador B2' en forma de sulfuro.

20 **Ejemplo 7 (comparativo):** Preparación de un catalizador soportado B3 (catalizador óxido) y de un catalizador soportado B3' (catalizador sulfuro) de fórmula CoMo/SiO₂ en presencia de celobiosa (coimpregnación)

25 El catalizador es obtenido por impregnación en seco de una solución acuosa preparada a partir de óxido de molibdeno, de carbonato de cobalto y de agua oxigenada, con una razón molar H₂O₂/MoO₃ de 4,5, siendo el volumen de dicha solución acuosa que contiene los precursores de los metales rigurosamente igual al volumen poroso de la masa del soporte de sílice. Se ajustan las concentraciones de precursores de Co y Mo en la solución acuosa de manera que se depositen sobre el soporte de sílice los contenidos ponderales en Co y Mo deseados. La solución acuosa contiene también celobiosa (comercializada por VWR), en una razón molar (Co+Mo)/celobiosa de 30. Después de una etapa de maduración de 12 horas, se seca luego el sólido durante 12 horas a 120°C.

30 El catalizador B3 así obtenido en el estado de óxido, de formulación CoMo, presenta un contenido en molibdeno de 17,9 expresado en % en peso de óxido MoO₃ y un contenido en cobalto de 4,7 expresado en % en peso de óxido CoO. La razón molar Co/Mo de este catalizador es de 0,50. El catalizador B3 es sulfurado *ex situ* en fase gaseosa a 500°C durante 2 horas bajo un flujo de H₂S en hidrógeno (15% en vol. de H₂S en H₂). Se obtiene un catalizador B3' en forma de sulfuro.

35 **Ejemplo 8:** Rendimientos catalíticos de los catalizadores A1', A2', A3', A4', B1', B2' y B3' en una prueba de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina a partir de moléculas modelo representativas de una gasolina de craqueo catalítico

40 Se utiliza una carga modelo representativa de una gasolina de craqueo catalítico (FCC) que contiene un 10% en peso de 2,3-dimetilbut-2-eno y un 0,33% en peso de 3-metilfenol (o sea, 1.000 ppm de azufre en la carga) para la evaluación de los rendimientos catalíticos de los diferentes catalizadores. El solvente utilizado es el heptano.

45 Se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración en un reactor cerrado de tipo Grignard bajo una presión total de 3,5 MPa, a 250°C. Se pone cada uno de los catalizadores A1', A2', A3', A4', B1', B2' y B3' sucesivamente en dicho reactor. Se recogen muestras a diferentes intervalos de tiempo y se analizan por cromatografía en fase gaseosa para observar la desaparición de los reactivos.

50 Se evalúan los rendimientos catalíticos de los catalizadores A1', A2', A3', A4', B1', B2' y B3' a partir de la actividad catalítica y de la selectividad.

55 La actividad del catalizador es expresada en constante de velocidad kHDS de la reacción de hidrodesulfuración (HDS), normalizada por volumen de catalizador en forma de sulfuro, suponiendo un orden 1 con respecto a los compuestos azufrados. La selectividad del catalizador es expresada en razón normalizada de las constantes de velocidad kHDS/kHDO, siendo kHDO la constante de velocidad para la reacción de hidrogenación de las olefinas (HDO), a saber, en el caso presente para la reacción de hidrogenación del 2,3-dimetilbut-2-eno, normalizada por volumen de catalizador en forma de sulfuro, suponiendo un orden 1 con respecto a las olefinas. La razón kHDS/kHDO será tanto más elevada cuanto más selectivo sea el catalizador, lo que significa una hidrogenación limitada del 2,3-dimetilbut-2-eno. Un aumento de la razón kHDS/kHDO es, pues, favorable para la calidad de la gasolina obtenida como resultado de la reacción de hidrodesulfuración, puesto que, al haberse limitado la hidrogenación de las olefinas, se minimiza en gran medida la pérdida de octanaje de la gasolina resultante.

60 En la tabla 1 se dan los rendimientos de los catalizadores soportados sobre alúmina. Los valores son normalizados

tomando el catalizador A1' como referencia y tomando kHDS/kHDO=100 y kHDS=100.

Tabla 1: Rendimientos sobre carga modelo de los catalizadores soportados sobre alúmina

Catalizador	kHDS	kHDS/kHDO
A1' (comparativo)	100	100
A2' (invención)	131	101
A3' (invención)	139	102
A4' (comparativo)	105	99

5 En la tabla 2 se dan los rendimientos de los catalizadores soportados sobre sílice. Los valores son normalizados tomando el catalizador B1' como referencia y tomando kHDS/kHDO=100 y kHDS=100.

10 Tabla 2: Rendimientos sobre carga modelo de los catalizadores soportados sobre sílice

Catalizador	kHDS	kHDS/kHDO
B1' (comparativo)	100	100
B2' (invención)	102	135
B3' (comparativo)	101	104

15 Los resultados que figuran en la tabla 1 demuestran que, sobre alúmina, la adición de β -ciclodextrina (catalizadores A2' y A3') permite una ganancia significativa de la actividad catalítica sin modificación de la selectividad con respecto al catalizador A1' preparado en ausencia de β -ciclodextrina. No se observa ninguna mejora perceptible de los rendimientos catalíticos, ni en términos de actividad catalítica ni en términos de selectividad, cuando se prepara el catalizador soportado sobre alúmina en presencia de celobiosa (catalizador A4'), que no pertenece a la familia de los oligosacáridos cíclicos. Los catalizadores A2' y A3' son más activos que los catalizadores A1' y A4'. De ello resulta una mejor eliminación del azufre en condiciones operativas idénticas.

20 Los resultados que figuran en la tabla 2 demuestran que, sobre sílice, la adición de β -ciclodextrina (catalizador B2') permite una ganancia significativa de la selectividad sin deterioro de la actividad con respecto al catalizador B1' preparado en ausencia de β -ciclodextrina. La adición de celobiosa (catalizador B3') no permite mejorar netamente los rendimientos catalíticos. El catalizador B2' es, pues, más selectivo que los catalizadores B1' y B3': limita la hidrogenación de 2,3-dimetilbut-2-eno a 2,3-dimetilbut-2-ano, lo que permite la obtención de una gasolina de mejor
25 calidad (mejor octanaje) que la obtenida con los catalizadores B1' y B3'.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrodesulfuración de una fracción de gasolina que contiene hidrocarburos que tienen al menos 2 átomos de carbono por molécula y que tiene un punto de ebullición final inferior o igual a 250°C, cuyo procedimiento consiste en poner en contacto dicha fracción de gasolina con al menos un catalizador cuya fase activa comprende al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB depositados sobre un soporte formado por al menos un óxido, siendo preparado dicho catalizador según un procedimiento que comprende al menos:
- 5
- 10 i) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos una solución que contiene al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB;
- ii) al menos una etapa de contacto de al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4);
- 15 iii) al menos una etapa de secado para obtener al menos dicho metal del grupo VIII y al menos dicho metal del grupo VIB en forma de óxido, y luego
- iv) al menos una etapa de sulfuración, de forma que dicha fase activa se presenta en forma de sulfuro,
- 20 pudiendo ser realizadas las etapas i) y ii) por separado, en un orden indiferente, o simultáneamente.
2. Procedimiento de hidrodesulfuración según la reivindicación 1, tal que dicha fracción de gasolina procede de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado.
3. Procedimiento de hidrodesulfuración según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, tal que dicha fracción de gasolina presenta un contenido ponderal en azufre comprendido entre 200 y 5.000 ppm.
- 25
4. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 3, tal que la fase activa de dicho catalizador comprende fósforo.
- 30
5. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 4, tal que el metal del grupo VIB es el molibdeno o el tungsteno o una mezcla de estos dos elementos.
6. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 5, tal que el metal del grupo VIII es el cobalto o el níquel o una mezcla de estos dos elementos.
- 35
7. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 6, tal que dicho soporte está formado por un sólido poroso en forma de óxido seleccionado entre el grupo constituido por las sílices, las alúminas de transición y las silicoalúminas.
- 40
8. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 7, tal que dicho compuesto orgánico es seleccionado entre las ciclodextrinas, las ciclodextrinas substituidas, las ciclodextrinas polimerizadas y las mezclas de ciclodextrinas.
- 45
9. Procedimiento de hidrodesulfuración según la reivindicación 8, tal que las ciclodextrinas son la α -ciclodextrina, la β -ciclodextrina y la γ -ciclodextrina, respectivamente compuestas por 6, 7 y 8 subunidades de glucopiranosas unidas en α -(1,4).
10. Procedimiento de hidrodesulfuración según la reivindicación 8, tal que las ciclodextrinas substituidas son la hidroxipropil-beta-ciclodextrina y las beta-ciclodextrinas metiladas.
- 50
11. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 10, tal que dicha etapa iii) de secado es realizada a una temperatura comprendida entre 80 y 160°C.
12. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 11, tal que dicha etapa iii) de secado va seguida de al menos una etapa de calcinación.
- 55
13. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 12, tal que es realizado en las condiciones operativas siguientes: una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y una presión total comprendida entre 1 y 3,5 MPa, con una razón de volumen de hidrógeno a volumen de fracción de gasolina comprendida entre 100 y 600 litros por litro y una velocidad volúmica por hora (VVH) comprendida entre 1 y 10 h⁻¹ (razón del caudal volúmico de fracción de gasolina líquida con respecto al volumen de catalizador cargado en el reactor).
- 60
14. Procedimiento de hidrodesulfuración según una de las reivindicaciones 1 a 13, tal que dicha fracción de gasolina

contiene hidrocarburos que tienen al menos 5 átomos de carbono por molécula.