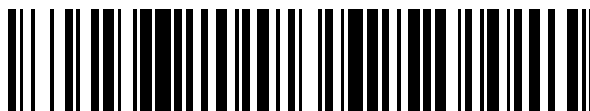


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 674**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)

B01J 23/652 (2006.01)

B01J 23/85 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011** **E 11743262 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014** **EP 2598612**

54 Título: **Procedimiento de hidrotratamiento de un corte de hidrocarburos con un punto de ebullición superior a 250 °C en presencia de un catalizador de azufre preparado mediante un oligosacárido cíclico**

30 Prioridad:

29.07.2010 FR 1003192

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

14.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIEHL, FABRICE;
DEVERS, ELODIE;
MARCHAND, KARIN y
GUICHARD, BERTRAND**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 526 674 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 hidrotratamiento de un corte de hidrocarburos con un punto de ebullición superior a 250 °C en presencia de un catalizador de azufre preparado mediante un oligosacárido cíclico

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo método de preparación de un catalizador para su uso en procedimientos de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que contienen heteroátomos tales como azufre, nitrógeno o metales y que tienen un punto de ebullición superior o igual a 250 °C.

Técnica anterior

Normalmente, un catalizador de hidrotratamiento para cortes de hidrocarburos tiene por objeto eliminar los compuestos no deseados, especialmente los compuestos de azufre y los compuestos nitrogenados, y eventualmente los metales contenidos en los anteriores para obtener, por ejemplo, un producto derivado de petróleo que tenga las especificaciones requeridas (contenido de azufre, contenido en compuestos aromáticos etc.) para una aplicación determinada (combustible para vehículos, gasolina o gasóleo, fueloil doméstico, combustibles de aviación). También puede tener como objetivo tratar dichos cortes de hidrocarburos para eliminar las impurezas antes de someterlos a distintos procedimientos de transformación para modificar sus propiedades fisicoquímicas, como por ejemplo, procedimientos de reformado, hidrocrackeo de destilados a vacío, craqueo catalítico, hidroconversión e hidrotratamiento de residuos atmosféricos o a vacío.

El endurecimiento de las normas de contaminación procedente de automóviles en la Unión Europea (Diario Oficial de la Unión Europea, L76, 22 de marzo de 2003, Directiva 2003/70/CE, páginas L76/10-L76/19) ha obligado a los refinadores a reducir considerablemente el contenido en azufre en los combustibles diésel y gasolinas (como máximo, 10 partes por millón en peso (ppm) de azufre a fecha 1 de enero de 2009, comparado con 50 ppm a fecha 1 de enero de 2005). Además, Los refinadores se ven obligados a utilizar cargas cada vez más resistentes a los procedimientos de hidrotratamiento, por una parte debido a que los crudos son cada vez más pesados y contienen por lo tanto cada vez más impurezas y, por otra parte, debido al aumento de los procedimientos de conversión de las refinerías. Efectivamente, estos generan los cortes más difíciles de hidrotratar que los cortes directamente resultantes de la destilación atmosférica. A modo de ejemplo, cabe mencionar el corte de gasóleo procedente del craqueo catalítico, también denominado LCO (*Light Cycle Oil*) en referencia a su alto contenido en compuestos aromáticos. Estos cortes más resistentes se someten, por ejemplo, a tratamiento conjunto con corte de gasóleo procedente de la destilación atmosférica; necesitan catalizadores que tengan capacidades hidrodesulfurantes e hidrogenantes fuertemente mejoradas con respecto a los catalizadores tradicionales para reducir el contenido de compuestos aromáticos para obtener una densidad y un índice de cetano de acuerdo con las especificaciones.

La composición y la utilización de los catalizadores de hidrotratamiento están especialmente bien descritos en el artículo de B. S. Clausen, H. T. Topsee, y F. E. Massoth, publicado en la obra *Catalysis Science and Technology*, volumen 11 (1996), Springer-Verlag. La fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento está constituida por una fase sulfuro "mixta" constituida por láminas de disulfuro de molibdeno (respectivamente de volframio) salpicadas por átomos del promotor (cobalto o níquel, con mayor frecuencia) en la periferia. Esta fase se ha identificado mediante espectroscopia Mössbauer y se han podido establecer correlaciones de actividad-contenido en fase mixta, tal como muestra el artículo de H. Topsee, B. S. Clausen, *Applied Catalysis* 25 (1986) 273. La síntesis de catalizadores de hidrotratamiento es una sucesión de etapas unitarias que producen, cada una de ellas, productos secundarios frecuentemente no deseados que reducen el rendimiento en fase "mixta" (respectivamente NiMoS, NiWS). De este modo, en las etapas de impregnación y de maduración, se ha demostrado que la adsorción de polioxometalatos en la superficie de la alúmina va acompañada de un proceso de disolución-precipitación que conduce a la formación de coprecipitados de tipo hidrotalcita, aluminato de cobalto CoAl_2O_4 y de una fase superficial de tipo molibdato de aluminio $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ como muestra el artículo de X. Carrier, J. F. Lambert, M. Che publicado en el *J. A. C. S.* en 1997 (*JACS* 119 (42) página 10137). La utilización de soluciones de metales del grupo VIB, VIII y compuestos fosforados en forma de heteropolianiones de Keggin, Strandberg o de Anderson de mayor solubilidad ha permitido reducir la aparición de estos productos secundarios relacionados con la interacción entre el soporte y los precursores de la fase activa.

Una de las soluciones para mejorar la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento es aumentar su contenido en fase activa. O bien, durante la calcinación de catalizadores, pueden tener lugar fenómenos de sinterización que conducen a la aparición de fases cristalizadas no deseables. Estos están vinculados con la densidad superficial de fase activa y con la temperatura de calcinación. Los análisis mediante DRX permiten llevar a cabo una dosificación semicuantitativa de la cantidad de CoMoO_4 cristalizada detectada (relación de áreas entre las rayas a 26° entre la muestra analizada y una muestra de referencia cuyo valor se toma como referencia e igual a 100%). Diferentes autores han demostrado que, después de la sulfuración, CoMoO_4 producía una mezcla de fases compuesta esencialmente de CoMo_2S_4 , $\text{CO}_2\text{MB}_3\text{O}_8$ y $\text{CO}_n\text{S}_{n-1}$ que, de acuerdo con G. Hagenbach, P. Courty y B. Delmon, en *Journal of Catalysis*, 23 (1971) 295, tendrían una actividad muy baja. La ausencia de CoMoO_4 es, por tanto, un punto positivo importante, ya que esta fase no contribuye de manera significativa a la actividad catalítica y, de este modo,

el experto en la materia se ve motivado a conseguir una buena dispersión de la fase activa.

La adición de un compuesto orgánico a los catalizadores de hidrotratamiento para mejorar su actividad es actualmente algo bien conocido de los expertos en la materia. Numerosas patentes y solicitudes de patentes describen la utilización de diferentes familias de compuestos orgánicos, tales como los mono-, di- o polialcoholes, eventualmente eterificados (documentos WO96/41848, WO01/76741, US 4.012.340, US 3.954.673). Los catalizadores modificados con monoésteres en C2-C14 se describen en las solicitudes de patente EP 466.568 y EP 1.046.424.

También se puede citar la solicitud de patente EP 0.601.722A1 que propone la preparación de catalizadores de hidrotratamiento desecados mediante la impregnación de mono-, di- o polisacáridos no cíclicos como glucosa, fructosa, maltosa, lactosa o sacarosa. Se puede citar adicionalmente la solicitud de patente WO2007/070394 que divulga un procedimiento de preparación de catalizadores de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que utiliza azúcares, por ejemplo lactosa (de fórmula $C_{10}H_{22}O_{11}$, que es un diholósido no cíclico), como agente complejante para la mejora de la actividad de dichos catalizadores durante el hidrotratamiento, hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación. La preparación de los catalizadores de hidrotratamiento según la técnica anterior finaliza con un tratamiento térmico a una temperatura lo suficientemente baja como para no descomponer los compuestos orgánicos utilizados durante la preparación antes de la aplicación de dichos catalizadores a un procedimiento de hidrotratamiento.

Sin embargo, estas modificaciones introducidas por la impregnación de compuestos orgánicos durante la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento no siempre permiten aumentar suficientemente el rendimiento de los catalizadores para conseguir las especificaciones, especialmente las relativas al contenido en azufre de los combustibles, que son cada vez más restrictivas para los refinadores. También, es muy interesante cualquier otra metodología de síntesis conducente a interacciones innovadoras entre un soporte de óxido y los precursores de fases activas.

Sumario e interés de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y al menos un soporte formado por al menos un óxido, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente como mínimo:

i) al menos una de las etapas seleccionadas entre:

i1) al menos una etapa de puesta en contacto entre al menos un precatalizador con al menos dicho metal del grupo VIII, al menos dicho metal del grupo VIB y al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4),

i2) al menos una etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con al menos una solución que contenga al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII, al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB y al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4), y

i3) al menos una primera etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4) seguida de al menos una segunda etapa de puesta en contacto del sólido resultante de dicha primera etapa con 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 secado, y

iii) al menos una etapa de tratamiento térmico para descomponer dicho compuesto orgánico.

El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención comprende ventajosamente al menos una etapa de sulfuración iv) llevada a cabo después de la aplicación de dicha etapa iii).

El catalizador en forma sulfurada, preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención, se aplica ventajosamente en un procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición superior o igual a 250 °C y que comprende al menos un heteroátomo. En particular, dicho catalizador en forma sulfurada se aplica en un procedimiento de hidrodesulfuración de un corte de gasóleo y a un procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo pesada que tiene un punto de ebullición superior o igual a 370 °C.

De forma sorprendente, se descubrió que un catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención, conduce a rendimientos catalíticos mejorados, especialmente en términos de actividad, cuando se utiliza para el hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición superior o igual a 250 °C y que comprenden al menos un heteroátomo. En particular, tiene una actividad de hidrodesulfuración mejorada de una carga de gasóleo y de hidrotratamiento de cargas pesadas con un punto de ebullición superior o igual a 370 °C.

Descripción de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y al menos un soporte formado por al menos un óxido, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente como mínimo:

i) al menos una de las etapas seleccionadas entre:

i1) al menos una etapa de puesta en contacto entre al menos un precatalizador con al menos dicho metal del grupo VIII, al menos dicho metal del grupo VIB y al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4),

i2) al menos una etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con al menos una solución que contenga al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII, al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB y al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4), y

i3) al menos una primera etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4) seguida de al menos una segunda etapa de puesta en contacto del sólido resultante de dicha primera etapa con 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 secado, y

iii) al menos una etapa de tratamiento térmico para descomponer dicho compuesto orgánico.

La fase activa del catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención incluye al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos y al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos, garantizando dicho(s) metal(es) del grupo VIII y dicho(s) metal(es) del grupo VIB la función de hidrodeshidrogenante del catalizador. De manera preferida, dicho catalizador comprende fósforo. De manera aún más preferida, dicho catalizador, cuya composición incluye o no fósforo, comprende un dopante seleccionado entre boro y flúor, tanto solos como formando una mezcla. El dopante, aunque no presentar por sí mismo ninguna propiedad catalítica, permite aumentar la actividad catalítica de los metales de los grupos VIB y VIII. El fósforo y el dopante preferentemente incluidos en la composición del catalizador forman parte de la fase activa del catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención.

De manera general, el contenido total de elementos hidrodeshidrogenantes, es decir de metal(es) del grupo VIII y metal(es) del grupo VIB, es superior al 6 % en peso de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII con respecto al peso total del catalizador, preferentemente está comprendido entre 10 y 50 % en peso de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII con respecto al peso total del catalizador. El contenido en metal(es) del grupo VIB está comprendido entre 4 y 40% peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre 8 y 35 % en peso y de manera más preferida entre 10 y 30% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB con respecto al peso total del catalizador. El contenido en metal(es) del grupo VIII está comprendido entre 1 y 10 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre 1,5 y 9 % en peso y de manera más preferida entre 2 y 8 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII con respecto al peso total del catalizador. Los porcentajes en peso de los metales de los grupos VIII y VIB indicados anteriormente se expresan en relación al peso total del catalizador resultante de dicha fase iii) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. Dicho catalizador se encuentra entonces en forma óxido.

El metal del grupo VIB presente en la fase activa del catalizador preparado por el procedimiento de la invención se selecciona preferentemente entre molibdeno, wolframio y la mezcla de estos dos elementos, y muy preferentemente, el metal del grupo VIB es molibdeno. El metal del grupo VIII presente en la fase activa del catalizador preparado por el procedimiento de la invención se selecciona preferentemente entre los metales no nobles del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. De manera preferida, dicho metal del grupo VIII se selecciona entre cobalto, níquel y la mezcla de estos dos elementos.

De acuerdo con la invención, La función hidrodeshidrogenante se selecciona entre el grupo formado por la combinación de los elementos cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno, níquel y cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno-tungsteno y níquel-tungsteno.

La relación molar entre el(los) metal(es) del grupo VIII con respecto al(a los) metal(es) del grupo VIB en el catalizador óxido resultante de dicha fase iii) está comprendido preferentemente entre 0,1 y 0,8, muy preferentemente entre 0,2 y 0,6, y de manera aún más preferida comprendida entre 0,3 y 0,5.

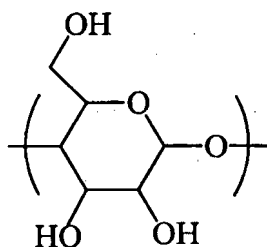
Cuando el catalizador contiene fósforo, el contenido en fósforo de dicho catalizador óxido resultante de dicha fase iii) está comprendido preferentemente entre 0,1 y 20 % en peso de P_2O_5 , de manera más preferida entre 0,2 y 15 % en

peso de P_2O_5 , de manera muy preferida entre 0,3 y 10 % en peso de P_2O_5 . La relación molar entre el fósforo y el(los) metal(es) del grupo VIB en el catalizador óxido resultante de dicha fase iii) es superior o igual a 0,05, preferentemente superior o igual a 0,1, de manera más preferida comprendida entre 0,15 y 0,6, de manera aún más preferida comprendida entre 0,15 y 0,5. Cuando el catalizador contiene boro como dopante, el contenido de boro en dicho catalizador óxido resultante de dicha fase iii) está comprendido preferentemente entre 0,1 y 30 % en peso de óxido de boro, de manera más preferida entre 0,2 y 15 % en peso de óxido de boro, de manera muy preferida entre 0,2 y 10 % en peso de óxido de boro.

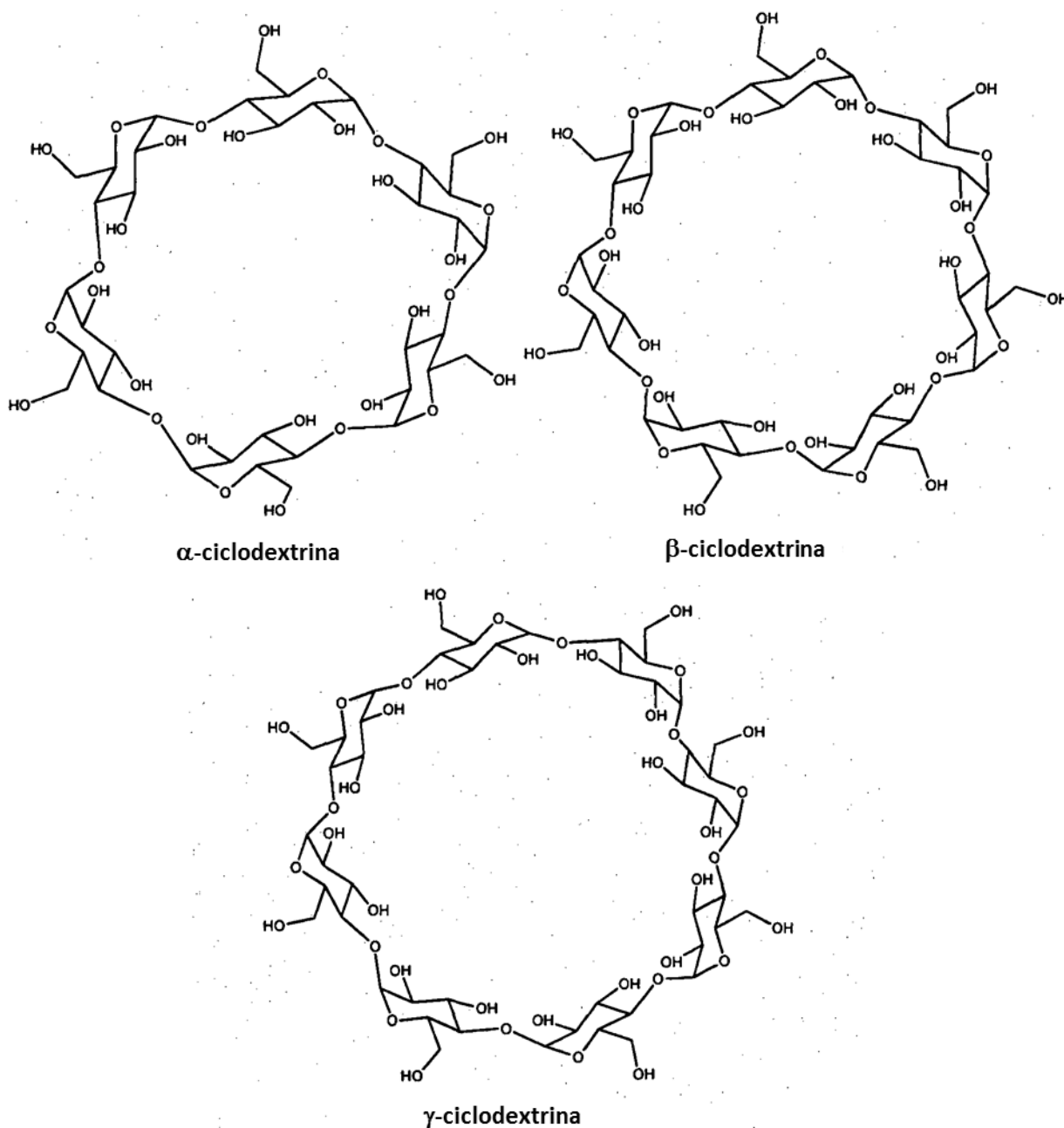
Cuando el catalizador contiene flúor como dopante, el contenido de flúor en dicho catalizador óxido resultante de dicha fase iii) está comprendido preferentemente entre 0,1 y 20 % en peso de flúor, de manera más preferida entre 0,2 y 15 % en peso de flúor, de manera muy preferida entre 0,2 y 10 % en peso de flúor.

El soporte del catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención está formado a partir de al menos un óxido que comprende al menos un 50% en peso de alúmina. En particular, dicho soporte se selecciona entre las alúminas de transición y las sílices-alúminas cuyo contenido en peso de sílice en dicho soporte es del 15% en peso. Por alúmina de transición se entiende por ejemplo una alúmina de fase α , una alúmina de fase delta, una alúmina de fase gamma o una mezcla de alúminas de estas diferentes fases. Dicho soporte está ventajosamente constituido de una o de una mezcla de alúminas de transición, es decir, de una sílice-alúmina cuyo contenido en peso de sílice en dicho soporte es del 15% en peso. Dicho soporte está desprovisto preferentemente de cristales zeolíticos. El volumen de poros del soporte está comprendido generalmente entre 0,4 y 1,5 cm^3/g , preferentemente entre 0,5 y 1,2 cm^3/g . La superficie específica del soporte está comprendida preferentemente entre 100 y 400 m^2/g , preferentemente entre 150 y 350 m^2/g . Dicho soporte poroso se dispone de tal manera que se presenta ventajosamente en forma de bolas, extrudidos, pastillas, o de aglomerados irregulares y no esféricos cuya forma específica puede derivarse de una etapa de trituración. De manera muy ventajosa, dicho soporte se presenta en forma de bolas o de extrudidos. Dicho soporte, muy ventajosamente, se calcina a una temperatura comprendida preferentemente entre 300 y 600 $^{\circ}C$ tras la conformación. De acuerdo con una realización preferida, Dicho soporte comprende en parte metales de los grupos VIB y VIII y/o en parte fósforo y/o al menos en parte un dopante.

De conformidad con dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, dicho catalizador se prepara en presencia de al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranososa con enlace α -(1,4). Una representación espacial de una subunidad de glucopiranososa es la siguiente:



Dicho compuesto orgánico se selecciona preferentemente entre ciclodextrinas, ciclodextrinas sustituidas, ciclodextrinas polimerizadas y mezclas de ciclodextrinas. Las ciclodextrinas son una familia de oligosacáridos cíclicos compuestos de subunidades glucopiranososa con enlace α -(1,4). Se trata de moléculas en forma de jaula. De acuerdo con el procedimiento de la invención, las ciclodextrinas preferentemente utilizadas para la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, es decir para la aplicación de al menos una de las etapas seleccionadas entre i1), i2) e i3), son la α -ciclodextrina, la β -ciclodextrina y la γ -ciclodextrina compuestas respectivamente de 6, 7 y 8 subunidades glucopiranososa con enlace α -(1,4). Las representaciones desarrolladas de la α -ciclodextrina, la β -ciclodextrina y de la γ -ciclodextrina se proporcionan a continuación. Se utiliza preferentemente para la aplicación de dicha etapa i) la α -ciclodextrina compuesta de 7 subunidades glucopiranososa con enlace α -(1,4). Las ciclodextrinas son compuestos comerciales.



- Las ciclodextrinas sustituidas ventajosamente empleadas para la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, es decir para la aplicación de al menos una de las etapas seleccionadas entre i1), i2) e i3), están constituidas de 6, 7 u 8 subunidades glucopiranosas con enlace α -(1,4), de las que como mínimo una está monosustituida o polisustituida. Los sustituyentes pueden estar fijos en uno o varios grupo(s) hidroxilo presente(s) en la molécula, es decir, en los grupos subsiguientes directamente unidos al anillo de una unidad glucopiranosas y/o en el hidroxilo unido al grupo CH_2 unido al anillo de una unidad glucopiranosas. De manera más preferida, dichas ciclodextrinas sustituidas llevarán uno o varios sustituyente(s), igual(es) o diferente(s), seleccionado(s) entre los radicales alquilo saturados o no saturados, funcionalizados o no funcionalizados, y las funciones éster, carbonilo, carboxilo, carboxilato, fosfato, éter, poliéter, urea, amida, amino, triazol, amonio. Las ciclodextrinas sustituidas preferidas son las ciclodextrinas metiladas, etiladas, propiladas, aliladas (es decir con una función que tiene por fórmula semidesarrollada $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) succiniladas (es decir con una función que tiene por fórmula semidesarrollada $\text{R}-\text{QCQ}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CQQH}$), carboxiladas, carboximatiladas, acetiladas, 2-hidroxipropilada y polioxitilenadas. Las agrupaciones mono o polisustituyentes de la ciclodextrina también pueden ser una molécula de monosacárido o disacárido tal como una molécula de maltosa, glucosa, fructosa o sacarosa. Las ciclodextrinas sustituidas especialmente ventajosas empleadas para la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir para la aplicación de al menos una de las etapas seleccionadas entre i1), i2) e i3), son la a hidroxipropil betaciclodextrina y las beta-ciclodextrinas metiladas.

Las ciclodextrinas polimerizadas ventajosamente empleadas para la aplicación de dicha etapa i), es decir para la aplicación de al menos una de las etapas seleccionadas entre i1), i2) e i3), son polímeros cuyos monómeros están compuestos por un oligosacárido cíclico compuesto de 6, 7 u 8 subunidades glucopiranosas con enlace α -(1,4), sustituidas o no sustituidas. Una ciclodextrina en forma polimerizada, reticulada o no reticulada, que puede utilizarse ventajosamente en la aplicación de dicha etapa i) es, por ejemplo, del tipo que se obtiene mediante polimerización de monómeros de betaciclodextrina con epíclorohidrina o un políácido.

Las mezclas de ciclodextrinas ventajosamente empleadas en la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de preparación del catalizador de acuerdo con la invención utilizan ciclodextrinas sustituidas o no sustituidas. Dichas mezclas pueden, a modo de ejemplo, incluir conjuntamente y en proporciones variables, cada uno de los tres tipos de ciclodextrinas (α , β y γ).

La introducción de dicho compuesto orgánico, preferentemente una ciclodextrina y muy preferentemente betaciclodextrina, en la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de acuerdo con la invención es tal que la relación molar {(metales de los grupos (VIII + VIB) en forma de óxido presente en fase activa del catalizador obtenido como resultado 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 consideración para el cálculo de la mencionada relación molar son los metales introducidos para la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y se encuentran en forma de óxido en la fase activa del catalizador resultante de dicha etapa iii). Dichos metales del grupo VIII y VIB, en consecuencia, se podrán encontrar en forma sulfuro: se habrán sulfurado previamente a la aplicación del procedimiento de hidrotatamiento descrito más adelante en la presente descripción.

La puesta en contacto de dicho compuesto orgánico con dicho precatalizador para la aplicación de dicha etapa i1) respectivamente con dicho soporte para la aplicación de dicha etapa i2) o de dicha etapa i3) se realiza por impregnación, especialmente por impregnación en seco o impregnación en exceso, preferentemente por impregnación en seco. Dicho compuesto orgánico se impregna preferentemente impregnado sobre dicho precatalizador (etapa i1) respectivamente sobre dicho soporte (etapa i2 o etapa i3) después de solubilizarse en solución acuosa. La impregnación del citado compuesto orgánico sobre dicho precatalizador (etapa i1) respectivamente sobre dicho soporte (etapa i2 o etapa i3) va seguida de una etapa de maduración, y posteriormente de una etapa de secado preferentemente realizada a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, muy preferentemente comprendida entre 65 y 180 °C y de manera aún más preferida entre 75 y 160 °C. Dicha etapa de secado irá seguida en su caso por una etapa de calcinación.

De conformidad con dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, el depósito de al menos dicho metal del grupo VIII y de al menos dicho metal del grupo VIB sobre dicho soporte (etapa i1 o etapa i2) o sobre dicho sólido que comprende dicho compuesto orgánico obtenido a raíz de dicha primera etapa según la etapa i3) puede llevarse a cabo por cualquier método bien conocido del experto en la materia, preferentemente por impregnación del citado soporte (etapa i1 o etapa i2) o de dicho sólido (etapa i3) con al menos un precursor de dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de dicho metal del grupo VIB presentes en solución. Puede tratarse de impregnación en seco o de impregnación en exceso realizada según los métodos bien conocidos del experto en la materia. De manera preferida, se realiza una impregnación en seco, que consiste en poner en contacto dicho soporte (etapa i1 o etapa i2) o dicho sólido (etapa i3) con al menos un precursor del citado metal del grupo VIII y al menos un precursor del citado metal del grupo VIB presentes en una o varias soluciones, cuyo volumen total es igual al volumen de poros del soporte a impregnar o de dicho sólido a impregnar. Dicha(s) solución(es) contiene(n) los precursores metálicos del o de los metales del grupo VIII y del o de los metales del grupo VIB a la concentración necesaria para obtener el contenido deseado en elementos hidrodeshidrogenantes. Cada etapa de impregnación del citado soporte (etapa i1 o etapa i2) o de dicho sólido (etapa i3) con al menos un precursor de dicho metal del grupo VIII y al menos un precursor de dicho metal del grupo VIB va seguida preferentemente de una etapa de maduración, y posteriormente de una etapa de secado preferentemente realizada a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, muy preferentemente comprendida entre 65 y 180 °C y de manera aún más preferida entre 75 y 160 °C. Dicha etapa de secado irá seguida en su caso por una etapa de calcinación.

Dicho(s) metal(es) del grupo VIII y dicho(s) metal(es) del grupo VIB se ponen en contacto con dicho soporte (etapa i1 o etapa i2) respectivamente de dicho sólido (etapa i3) mediante cualquier precursor metálico soluble en fase acuosa o en fase orgánica. De manera preferida, dicho(s) precursor(s) de metal(es) del grupo VIII y dicho(s) precursor(s) de metal(es) del grupo VIB se ponen en solución acuosa.

Los precursores del (de los) metal(es) del grupo VIII se seleccionan ventajosamente entre óxidos, hidróxidos, hidroxicarbonatos, carbonatos y nitratos de los elementos del grupo VIII. Se utilizan de manera preferida el hidroxicarbonato de níquel, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto o hidróxido de cobalto.

Los precursores de molibdeno utilizados para la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de la invención son bien conocidos del experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de molibdeno, se pueden utilizar óxidos e hidróxidos, ácidos molíbdicos y sus sales, en particular, sales de amonio tales como molibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, ácido fosfomolíbdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) y sus sales, y en su caso el ácido silicomolíbdico ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) y las sales correspondientes. Las fuentes de molibdeno también pueden ser cualquier

heteropolicompuento de tipo Keggin, Keggin incompleto, Keggin sustituido, Dawson, Anderson, Strandberg, por ejemplo. Se utilizan preferentemente el trióxido de molibdeno y los heteropolianiones de tipo Strandberg, Keggin, Keggin incompleto o Keggin sustituido conocidos del experto en la materia. Los precursores de volframio utilizados para la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de la invención son bien conocidos del experto en la materia.

- 5 Por ejemplo, entre las fuentes de volframio, se pueden utilizar óxidos e hidróxidos, ácidos túngsticos y sus sales, en particular, las sales de amonio tales como tungstato de amonio, metatungstato de amonio, ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) y sus sales, y en su caso el ácido silicotúngstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) y las sales correspondientes. Las fuentes de volframio también pueden ser cualquier heteropolicompuento de tipo Keggin, Keggin incompleto, Keggin sustituido, Dawson, por ejemplo. Se utilizan preferentemente los óxidos y las sales de amonio tales como metatungstato de amonio o los heteropolianiones de tipo Keggin, Keggin incompleto o Keggin sustituido conocidos del experto en la materia.

El procedimiento de preparación de acuerdo con la invención incluye varias realizaciones.

- 15 Una primera realización consiste, de conformidad con dicha etapa i1) del procedimiento de preparación de la invención, en poner en contacto al menos un precatalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y al menos un soporte constituido por al menos un óxido con al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4). De acuerdo con la invención, dicha primera realización es una preparación denominada "post-impregnación".

- De acuerdo con una primera variante de realización de dicha etapa i1), el precatalizador está preparado mediante el depósito de al menos dicho metal del grupo VIII y de al menos del metal del grupo VIB sobre dicho soporte por cualquier método conocido del experto en la materia, preferentemente por impregnación en seco, impregnación en exceso o por depósito-precipitación de acuerdo con métodos bien conocidos del experto en la materia. El depósito de precursores de los metales de los grupos VIB y VIII se puede realizar mediante una o varias exposiciones. Se lleva a cabo una etapa de maduración a continuación de cada etapa de impregnación con dichos metales de los grupos VIII y VIB. Una etapa de secado intermedio, efectuada por ejemplo a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C y preferentemente entre 75 y 160 °C, se lleva a cabo ventajosamente entre dos exposiciones sucesivas.
- 30 Tras depositar la cantidad total necesaria de metales de los grupos VIB y VIII, el sólido impregnado obtenido se seca, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C y preferentemente entre 75 y 160 °C, y ventajosamente se calcina a una temperatura comprendida entre 350 y 600 °C, preferentemente entre 410 y 510 °C, para obtener dicho precatalizador.

- 35 De acuerdo con una segunda variante de realización de dicha etapa i1), el precatalizador es un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y al menos un soporte formado por al menos un óxido, dicho catalizador que se ha regenerado para eliminar el coque formado debido al funcionamiento de dicho catalizador en una unidad de reacción. La regeneración del catalizador gastado se realiza mediante la combustión del coque, controlando por lo general la exotermia vinculada a la combustión del coque. El catalizador regenerado utilizado como precatalizador posteriormente se pone en contacto con al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4).

- 45 La puesta en contacto posterior de dicho compuesto orgánico con dicho precatalizador obtenido de acuerdo con la primera o segunda variante de realización de dicha etapa i1) va seguida de una etapa de maduración y posteriormente por al menos una etapa de secado, que se lleva a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas en dicha etapa ii), y finalmente como mínimo una etapa de calcinación, que se lleva a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas en dicha etapa ii).

- 50 Una segunda realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención consiste, de conformidad con dicha etapa i2), en realizar el depósito de precursores de dichos metales de los grupos VIII y VIB y el del citado compuesto orgánico, sobre dicho soporte, mediante como mínimo una etapa de impregnación simultánea, preferentemente realizada en seco. Dicha segunda realización comprende la aplicación de una o varias etapas de impregnación simultánea. Resulta ventajoso proceder a la impregnación de una parte de la cantidad total deseada de metales de los grupos VIB y VIII antes o después de dicha etapa de impregnación simultánea. Cada una de las etapas de impregnación simultánea va seguida de una etapa de maduración y posteriormente como mínimo de una etapa de secado y en su caso de al menos una fase de calcinación. La última etapa de depósito de los precursores de metales de los grupos VIII y VIB y/o de dicho compuesto orgánico para obtener el catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención, preferentemente la etapa de impregnación simultánea cuando dicha
- 55 segunda realización solamente incluye como etapa de impregnación una etapa de impregnación simultánea, va seguida por al menos una etapa de secado, que se lleva a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas en dicha etapa ii), y finalmente al menos una etapa de tratamiento térmico, preferentemente una etapa de calcinación, que se lleva a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas en dicha etapa iii). Una tercera realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención consiste, de conformidad con dicha etapa i3), en poner en contacto 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 con enlace α -(1,4) y posteriormente poner en

contacto dicho soporte impregnado con dicho compuesto orgánico con 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. La primera etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con dicho compuesto orgánico va preferentemente inmediatamente seguida de una etapa de maduración y a continuación de una etapa de secado y en su caso de al menos una etapa de calcinación antes de una segunda etapa de puesta en contacto del sólido resultante de dicha primera fase, con los precursores de metales de los grupos VIII y VIB. De manera ventajosa, dicha primera etapa va seguida de varias etapas de impregnación con precursores de metales de los grupos VIB y VIII. La preparación del catalizador de acuerdo con dicha tercera realización finaliza mediante al menos una etapa de secado, que se lleva a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas en dicha etapa ii), y finalmente al menos una etapa de tratamiento térmico, preferentemente una etapa de calcinación, que se lleva a cabo en las mismas condiciones que las utilizadas en dicha etapa iii).

De acuerdo con una realización particular del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, una parte de la cantidad total de los metales de los grupos VIB y/o VIII presentes en la fase activa del catalizador se introduce en el momento de la conformación del soporte. En particular, dicho(s) metal(es) del grupo VIB se introduce(n) en el momento de la conformación de dicho soporte en una cantidad tal que, no más del 10% en peso, preferentemente como máximo 5% en peso, de dicho(s) metal(es) del grupo VIB presente(s) en la fase activa del catalizador se introducen en el momento de la conformación, introduciéndose el resto de la cantidad de metal(es) del grupo VIB durante la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. De manera preferida, dicho(s) metal(es) del grupo VIB se introducen parcialmente en el momento del mezclado con un gel de alúmina seleccionado como matriz. De manera preferida, el elemento del grupo VIB se introduce al mismo tiempo que el elemento del grupo VIII. De manera ventajosa, el(los) elemento(s) del grupo VIB se introduce(n) al mismo tiempo que el(los) metal(es) del grupo VIII.

De acuerdo con otra realización particular del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, el conjunto de la cantidad de metales de los grupos VIB y VIII se introduce después de la conformación y la calcinación del soporte, durante la aplicación de dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. De manera ventajosa, el(los) elemento(s) del grupo VIB se introduce(n) al mismo tiempo que el(los) metal(es) del grupo VIII.

El fósforo eventualmente presente en la fase activa del catalizador se introduce bien en su totalidad durante la etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención o bien en parte durante la conformación del soporte, introduciéndose el resto entonces durante dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. De forma muy preferida, el fósforo se introduce, mediante impregnación, en su totalidad o al menos en parte durante dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y, de manera aún más preferida, se introduce mezclado con al menos uno de los precursores de metales de los grupos VIB y/o VIII durante una de las etapas seleccionadas entre las etapas i1), i2) e i3). La impregnación del fósforo durante dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, en particular cuando el fósforo se introduce solo (es decir en ausencia de cualquier otro elemento de la fase activa del catalizador), va seguida de una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, preferentemente entre 65 y 180 °C y más preferentemente entre 75 y 160 °C. La fuente de fósforo preferida es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , aunque sus sales y ésteres, así como los fosfatos de amonio, también son adecuados. El fósforo también se puede introducir al mismo tiempo que el(los) elemento(s) del grupo VIB en la forma de heteropolianiones de Keggin, Keggin incompleto, Keggin sustituido o de tipo Strandberg bien conocidos del experto en la materia.

El(los) dopante(s) eventualmente presente(s) en la fase activa del catalizador, en la forma de boro y/o de flúor, se introduce(n) bien en su totalidad durante la etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, bien en su totalidad durante la preparación del soporte y preferentemente durante la conformación de soporte, o bien incluso una parte durante la preparación del soporte, introduciéndose el resto entonces durante dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. De forma muy preferida, el dopante se introduce, mediante impregnación, en su totalidad o en parte durante dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y, de manera aún más preferida, se introduce mezclado con al menos uno de los precursores de metales de los grupos VIB y/o VIII durante una de las etapas seleccionadas entre las etapas i1), i2) e i3). La impregnación del dopante durante dicha etapa i) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, en particular cuando el dopante se introduce solo (es decir en ausencia de cualquier otro elemento de la fase activa del catalizador), va seguida de una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, preferentemente entre 65 y 180 °C y más preferentemente entre 75 y 160 °C. La fuente de boro puede ser el ácido bórico, preferentemente el ácido ortobórico H_3BO_3 , diborato o pentaborato de amonio, óxido de boro, ésteres bóricos. El boro se puede introducir, por ejemplo, mediante una disolución de ácido bórico en una mezcla de agua/alcohol o incluso en una mezcla de agua/etanolamina. Las fuentes de flúor que se pueden utilizar son bien conocidas de los expertos en la materia. Por ejemplo, los aniones fluoruro se pueden introducir en forma de ácido fluorhídrico o sus sales. Esas sales se forman con metales alcalinos, amonio o un compuesto orgánico. En este último caso, la sal se forma ventajosamente por reacción entre un compuesto orgánico y ácido fluorhídrico. El flúor se puede introducir por ejemplo mediante impregnación de una solución acuosa de ácido fluorhídrico o de fluoruro de amonio e incluso de bifluoruro de amonio.

Dicha etapa ii) de secado, aplicada en la preparación del catalizador de acuerdo con el procedimiento de la invención, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, preferentemente entre 65 y 180 °C y de manera aún más preferida entre 75 y 160 °C. Dicha etapa ii) se lleva a cabo preferentemente durante un período comprendido entre 1 y 48 horas, comprendido más preferentemente entre 1 y 36 horas. Dicha etapa de secado

5 permite evacuar el(los) disolvente(s) utilizado(s) durante la aplicación de dicha etapa i).

Dicha etapa de secado va seguida de al menos una etapa de tratamiento térmico iii) para descomponer dicho compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranososa con enlace α -(1,4). Dicho tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida

10 entre 350 y 600 °C, preferentemente entre 370 y 550 °C y de manera aún más preferida entre 410 y 510 °C. Se lleva a cabo ventajosamente en atmósfera o en gas inerte en cualquier equipo conocido del experto en la técnica para realizar este tipo de tratamiento térmico. De manera preferida, el tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera y se trata, en ese caso, de una calcinación. El tratamiento térmico se lleva a cabo durante un periodo ventajosamente comprendido entre 1 y 6 horas, y de manera preferible entre 1 y 3 horas.

15 El catalizador, obtenido a raíz de dicha etapa iii), tras la puesta en práctica de las etapas i) y ii) de acuerdo con el procedimiento de la invención, se encuentra en estado oxidado.

El procedimiento de preparación del catalizador de acuerdo con la invención comprende ventajosamente al menos un paso de sulfuración iv) de manera que la fase activa del catalizador se presenta en forma de sulfuro con vistas a la aplicación de dicho catalizador en un procedimiento de hidrotratamiento tal como se describe más adelante en la presente descripción. Dicha etapa de sulfuración se lleva a cabo después de la aplicación de dicha etapa iii). Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido del experto en la materia y se puede llevar a cabo mediante cualquier método conocido del experto en la materia. Dicha etapa de sulfuración se lleva a cabo mediante

25 puesta en contacto del catalizador resultante de dicha fase iii) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención con al menos un compuesto orgánico que contiene azufre que se puede descomponer y que genera H₂S o por la puesta en contacto directo de dicho catalizador con un flujo de gases de H₂S, por ejemplo diluido en hidrógeno. Dicho compuesto orgánico que contiene azufre se selecciona ventajosamente entre los alquildisulfuros tales como disulfuro de dimetilo (DMDS), alquilsulfuros tal como sulfuro de dimetilo, mercaptanos tal como n-butilmercaptano, compuestos polisulfurados de tipo terc-nonilpolisulfuro tales como TPS-37 o TPS-54 comercializados por la sociedad ARKEMA, o cualquier otro compuesto conocido del experto en la materia para obtener una buena sulfuración del catalizador. Dicha Fase iv) de sulfuración se puede llevar a cabo *in situ* (es decir después de introducir el catalizador en la unidad de reacción del procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención descrito más adelante en la presente memoria descriptiva) o *ex situ* (es decir antes de introducir el

35 catalizador en la unidad de reacción del procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención descrito más adelante en la presente memoria descriptiva) a una temperatura comprendida entre 200 y 600 °C y más preferentemente entre 300 y 500 °C.

El catalizador, resultante de dicha fase iv), se encuentra antes de la aplicación del procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención, al menos parcialmente en forma sulfurada. También puede comprender una fase metálica oxidada, que no se ha transformado en dicha etapa de sulfuración iv). Dicho catalizador está completamente exento de dicho compuesto orgánico formado como mínimo a partir de un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranososa, con enlace α -(1,4).

45 La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición superior o igual a 250 °C y que comprende al menos un heteroátomo, comprendiendo dicho procedimiento de hidrotratamiento la puesta en contacto de dicha carga de hidrocarburo con al menos un catalizador sulfurado obtenido de acuerdo con el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención.

50 Dicha carga de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición superior o igual a 250 °C, tratada de acuerdo con el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención, se selecciona ventajosamente entre gasóleos, gasóleos a vacío, residuos atmosféricos, residuos a vacío, destilados atmosféricos, destilados a vacío, fueles pesados, residuos o crudos desasfaltados, cargas procedentes de los procedimientos de conversión térmica o catalítica, cargas derivadas de biomasa, aceites, ceras y parafinas, tomando dichas cargas solas o mezcladas.

55 Dicha carga de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición superior o igual a 250 °C, tratada de acuerdo con el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención, incluye al menos un heteroátomo seleccionado entre azufre, nitrógeno y oxígeno, tanto solos como formando una mezcla. De manera preferida, dicha carga de hidrocarburo comprende como mínimo azufre. Dicha carga de hidrocarburo puede incluir también metales, en particular níquel y vanadio. También puede incluir compuestos insaturados, en particular olefinas y diolefinas así como compuestos aromáticos.

65 El procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención está destinado a eliminar las impurezas en dicha carga, es decir, el(los) heteroátomo(s) y en su caso los metales y/o los compuestos aromáticos. El procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención se aplica especialmente a las reacciones de hidrogenación,

hidrodesnitrogenación, hidrodesaromatización, hidrodesulfuración y/o hidrodesmetalación.

El procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y se realiza en las condiciones operativas siguientes: la temperatura está comprendida entre 180 y 450 °C, preferentemente entre 250 y 440 °C, la presión total esté comprendida entre 0,5 y 30 MPa, preferentemente entre 1 y 18 MPa, la velocidad volumétrica horaria está comprendida entre 0,1 y 20 h⁻¹, preferentemente entre 0,2 y 5 h⁻¹, y con un cociente hidrógeno/carga expresado en volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida comprendido entre 50 NI/I a 2 000 NI/I.

De acuerdo con una primera realización particular, dicho procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de hidrodesulfuración de un corte de gasóleo obtenido en presencia de al menos un catalizador sulfurado preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención. Dicho procedimiento de hidrodesulfuración (HDS) de acuerdo con la invención pretende eliminar los compuestos de azufre presentes en dicho corte de gasóleo de manera que se cumpla la normativa ambiental vigente, es decir, un contenido en azufre autorizada hasta 10 ppm.

Dicho corte de gasóleo que se debe hidrodesulfurar de acuerdo con el procedimiento de la invención contiene de 0,04 a 5 % en peso de azufre. Procede ventajosamente de la destilación directa (o *gazole straight run* según la terminología anglosajona), de una unidad de coquización (*coking* según la terminología anglosajona), de una unidad de reducción (*visbreaking* según la terminología anglosajona), de una unidad de craqueo con vapor (*steam cracking* según la terminología anglosajona) y/o de una unidad de craqueo catalítico (*fluid catalytic cracking* según la terminología anglosajona). Dicho corte de gasóleo tiene un punto de ebullición comprendido preferentemente entre 250 y 400 °C.

El procedimiento de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención se realiza en las condiciones operativas siguientes: temperatura comprendida entre 200 y 400 °C, preferentemente entre 330 y 380 °C, presión total comprendida entre 2 MPa y 10 MPa y más preferentemente entre 3 MPa y 7 MPa con un valor del cociente entre el volumen de hidrógeno y el volumen de carga de hidrocarburo comprendido entre 100 y 600 litros por litro y más preferentemente entre 200 y 400 litros por litro y una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 1 y 10 h⁻¹, preferentemente entre 2 y 8 h⁻¹. La VVH corresponde a la inversa del tiempo de contacto, expresado en horas, y se define como el cociente entre el caudal volumétrico de carga de hidrocarburo líquido y el volumen de catalizador introducido en la unidad de reacción que aplica el procedimiento de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención.

La unidad de reacción que aplica el procedimiento de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en lecho fijo, en lecho móvil o en lecho fluidizado, preferentemente en lecho fijo.

El catalizador empleado para la aplicación de dicho procedimiento de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención y producido de acuerdo con el procedimiento de preparación de la invención comprende preferentemente una función hidrodeshidrogenante seleccionada entre el grupo formado por las combinaciones de los elementos cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno y níquel-cobalto-molibdeno. El contenido total de elementos hidrodeshidrogenantes, es decir de metal(es) del grupo VIII y metal(es) del grupo VIB y preferentemente de molibdeno y de cobalto y/o níquel está comprendida entre 7 y 50 % en peso de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII con respecto al peso total del catalizador en forma de óxido. El contenido de metal(es) del grupo VIB, preferentemente molibdeno, está comprendida entre 4 y un 40% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre 8 y 35 % en peso y de manera más preferida entre 10 y 30% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB con respecto al peso total del catalizador. El contenido de metal(es) del grupo VIII, preferentemente de cobalto y/o níquel, está comprendida entre 1 y 10% en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII con respecto al peso total del catalizador, preferentemente entre 1,5 y 9 % en peso y de manera más preferida entre 2 y 8 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII con respecto al peso total del catalizador. De forma muy preferida, Dicho catalizador comprende del fósforo cuyo contenido en el catalizador en forma óxido está comprendido preferentemente entre 0,1 y 20% en peso de P₂O₅.

De acuerdo con una segunda realización particular, dicho procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de hidrotratamiento (HDT) de una carga de hidrocarburo pesada con un punto de ebullición superior o igual a 370 °C realizado en presencia de al menos un catalizador sulfurado preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención. Dicha carga de hidrocarburo a hidrotratar de acuerdo con el procedimiento de la invención contiene ventajosamente de 0,5 a 6 % en peso de azufre. Tiene generalmente más de 1% en peso de moléculas con un punto de ebullición superior a 500 °C. Tiene un contenido en metales, especialmente de níquel y vanadio, superior a 1 ppm en peso, preferentemente superior a 20 ppm en peso, Un contenido en asfaltenos, definidos como la fracción de la carga que precipita en heptano, superior al 0,05 % en peso, preferentemente superior al 1 % en peso. El procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo pesada con un punto de ebullición superior o igual a 370 °C de acuerdo con la invención tiene generalmente a la vez por objetivo la hidrodesulfuración y la hidrodesmetalación.

Dicha carga de hidrocarburo pesada a hidrotratar de acuerdo con el procedimiento de la invención se selecciona, por ejemplo, entre los cortes siguientes: destilados a vacío, residuos atmosféricos, residuos a vacío resultantes de la

destilación directa, aceites desasfaltados, los residuos procedentes de procedimientos de conversión tales como los procedentes de una unidad de coquización o de una unidad de hidroconversión en lecho fijo, en lecho fluidizado o incluso en lecho fijo, y las mezclas de cada uno de estos cortes. Dicha carga de hidrocarburo a hidrotratar está ventajosamente constituida bien por uno o varios de dichos cortes o bien de varios de dichos cortes diluido(s) con una fracción de hidrocarburo o una mezcla de fracciones de hidrocarburo que se pueden seleccionar entre un aceite de corte ligero (LCO, de acuerdo con las iniciales de la denominación anglosajona de *Light Cycle Oil*), un aceite de corte pesado (HCO según las iniciales de la denominación anglosajona de *Heavy Cycle Oil*), un aceite decantado (DO según las iniciales de la denominación anglosajona de *Decanted Oil*), una suspensión (lodo de petróleo), productos procedentes del procedimiento FCC, o que puedan proceder directamente de la destilación, las fracciones de gasóleos especialmente las obtenidas por destilación a vacío denominadas según la terminología anglosajona VGO (*Vacuum Gas Oil*). Dicha carga de hidrocarburo pesada a hidrotratar puede comprender en algunos casos ventajosamente uno o varios cortes resultantes del procedimiento de licuefacción del carbón, así como de los extractos aromáticos.

La carga de hidrocarburo pesado a hidrotratar de acuerdo con el procedimiento de la invención según dicha segunda realización particular también se puede mezclar ventajosamente con carbón en forma de polvo, esta mezcla se denomina generalmente suspensión (lodo de petróleo). Dicha carga comprende entonces ventajosamente subproductos procedentes de la conversión del carbón y está remezclada con carbón nuevo. El contenido de carbón en la carga pesada a hidrotratar es tal que el cociente volumétrico carga/carbón está comprendido entre 0,1 y 1, y preferentemente entre 0,15 y 0,3. El carbón puede contener lignito, ser un carbón sub-bituminoso (según la terminología anglosajona), o bituminoso. Cualquier otro tipo de carbón es conveniente a la vez para una aplicación del procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención en una unidad de reacción alimentada en lecho fijo o en lecho expandido.

El procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo pesada de acuerdo con la invención se aplica en las condiciones operativas siguientes: temperatura comprendida entre 320 y 450 °C, preferentemente entre 350 y 410 °C, presión total comprendida entre 3 MPa y 30 MPa y más preferentemente entre 10 MPa y 20 MPa con un valor del cociente entre el volumen de hidrógeno y el volumen de carga de hidrocarburo comprendido entre 200 y 2000 litros por litro y más preferentemente entre 500 y 1500 litros por litro y una velocidad volumétrica horaria comprendida entre 0,5 y 5 h⁻¹, preferentemente entre 0,1 y 0,8 h⁻¹. La VVH corresponde a la inversa del tiempo de contacto, expresado en horas, y se define como el cociente entre el caudal volumétrico de carga de hidrocarburo líquido y el volumen de catalizador introducido en la unidad de reacción que aplica el procedimiento de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención.

El procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo pesada de acuerdo con la invención se aplica ventajosamente en una unidad de reacción alimentada en lecho fijo o en lecho expandido.

El catalizador empleado para la aplicación de dicho procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo pesado que tiene un punto de ebullición superior o igual a 370 °C de acuerdo con la invención y producido de acuerdo con el procedimiento de preparación de la invención comprende preferentemente una función hidrodeshidrogenante seleccionada entre el grupo formado por las combinaciones de los elementos cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno y níquel-cobalto-molibdeno. El contenido total de elementos hidrodeshidrogenantes, es decir de metal(es) del grupo VIII y metal(es) del grupo VIB y preferentemente de molibdeno y de cobalto y/o níquel está comprendido entre 6 y 20 % en peso de óxidos de metales de los grupos VIB y VIII con respecto al peso total del catalizador en forma de óxido. De forma muy preferida, Dicho catalizador comprende fósforo cuyo contenido en el catalizador en forma de óxido está comprendido preferentemente entre 0,1 y 8 % en peso de P₂O₅.

En estos usos, los catalizadores obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una actividad mejorada comparada con los catalizadores de la técnica anterior.

Los ejemplos siguientes precisan la invención sin limitar su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo): Preparación de los precatalizadores C1, C2, C3, C4

Una matriz compuesta de bohemita a tabular ultrafina o gel de alúmina, comercializada por la empresa Condea Chemie GmbH fue utilizada para la preparación del soporte de cada uno de los catalizadores C1, C2, C3 y C4. Este gel se mezcló con una solución acuosa que incluía ácido nítrico al 66 % en volumen, (7 % en peso de ácido por gramo de gel seco), mezclada a continuación durante 15 minutos. Al finalizar el mezclado, la pasta obtenida se hizo pasar a través de una boquilla con orificios cilíndricos de diámetro igual a 1,6 mm. Los extrudidos se secaron posteriormente durante una noche a 120 °C, y posteriormente calcinados a 600 °C durante 2 horas con aire húmedo que contenía 50 g de agua por kg de aire seco. De este modo se obtienen los extrudidos de soporte, con una superficie específica determinada por el método BET de 300 m²/g. El análisis mediante difracción de rayos X reveló que el soporte está compuesto por alúmina gamma cúbica de baja cristalinidad. El volumen poroso del soporte es igual a 0,65 ml/g.

El soporte de alúmina gamma en forma de extrudido, obtenido anteriormente, se impregna en seco con una solución de impregnación que se prepara por disolución en caliente de óxido de molibdeno (24,34 g) y de hidróxido de cobalto (5,34 g) en una solución de ácido fosfórico (7,47 g) en solución acuosa. Tras la impregnación en seco, los extrudidos se dejan madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 horas, y posteriormente se secan durante la noche a 100 °C. De este modo se obtiene el precatalizador C1 (forma seca sin calcinar).

Se procede a la calcinación de una cantidad de precatalizador C1 a 450 °C durante 2 horas. Se obtiene el precatalizador C2 (forma calcinada).

La composición final de los precatalizadores C1 y C2, expresada en forma de óxidos, es, por tanto, la siguiente: $\text{MoO}_3 = 22,5 \text{ 0,2 (\% en peso)}$, $\text{CoO} = 4,1 \text{ 0,1 (\% en peso)}$ y $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \text{ 0,1 (\% en peso)}$. La relación molar Co/Mo es igual a 0,35 y la relación molar P/Mo es igual a 0,36.

El precatalizador calcinado C2 se introduce en una unidad de lecho cruzado y sulfurado por un gasóleo de destilación directa que se ha aditivado con un 2 % en peso de disulfuro de dimetilo. A continuación se lleva a cabo un ensayo de HDS de una mezcla de gasóleo de destilación directa y de un gasóleo procedente de craqueo catalítico (LCO) durante 300 h. Tras el ensayo, se descarga el precatalizador agotado, se recoge y se lava con tolueno a temperatura de reflujo y a continuación se divide en dos lotes. El primer lote se regenera en horno de combustión controlada introduciendo en cada nivel de temperatura cantidades cada vez mayores de oxígeno, lo que permite limitar la exotermia vinculada a la combustión del coque. El nivel final de regeneración es de 450 °C. El precatalizador así regenerado se analiza mediante DRX: se observa ausencia de la raya a 26° característica de la presencia de CoMoO_4 cristalizado indeseable. El sólido así obtenido corresponde al precatalizador C3. El segundo lote de precatalizador agotado lavado se regenera en un horno a 450 °C sin control de la exotermia vinculada a la combustión del coque. El análisis mediante DRX realizado después de la regeneración muestra la presencia de una raya fina a 26°, característica de la presencia de CoMoO_4 cristalizado. El sólido así obtenido corresponde al precatalizador C4. Tiene un color azul intenso muy marcado característico de la presencia de CoMoO_4 .

La composición final de los precatalizadores C3 y C4, expresada en forma de óxidos, es idéntica a la de los precatalizadores C1 y C2.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención): Preparación de los catalizadores C1', C2', C3', C4'

Los catalizadores C1', C2', C3', C4' se preparan de acuerdo a dicha etapa i1) seguida de una etapa de secado ii) y de una etapa de calcinación iii) de acuerdo con el procedimiento de la invención.

El catalizador C1' se obtiene por impregnación en seco del citado precatalizador C1 seco con una solución acuosa con un contenido en α -ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%) con una relación molar (Co+Mo)/ α -ciclodextrina de 30, y cuyo volumen es rigurosamente igual al volumen de poros del precatalizador C1. Después de la etapa de impregnación en seco, los extrudidos se dejan madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 horas, posteriormente se secan durante la noche a 100 °C y luego se calcinan a 450 °C durante 2 horas para obtener el catalizador C1' de acuerdo con la invención.

C2' se obtiene por el mismo procedimiento a partir del precatalizador C2.

C3' se obtiene por el mismo procedimiento a partir del precatalizador C3.

C4' se obtiene por el mismo procedimiento a partir del precatalizador C4.

La composición final de los catalizadores C1', C2', C3' y C4', expresada en forma de óxidos, es respectivamente idéntica a la de los precatalizadores C1, C2, C3 y C4.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención): Preparación del catalizador C1" (impregnación simultánea)

El catalizador C1" se prepara de acuerdo a dicha etapa i2) seguida de una etapa de secado ii) y de una etapa de calcinación iii) de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La solución para llevar a cabo la impregnación simultánea se prepara por disolución en caliente de óxido de molibdeno (24,34 g) y de hidróxido de cobalto (5,34 g) en una solución de ácido fosfórico (7,47 g) en solución acuosa. Después de enfriar a temperatura ambiente, la α -ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%) se añadió a la solución con una relación (Co+Mo)/-ciclodextrina de 30.

Se obtiene de este modo la solución de impregnación simultánea.

El catalizador C1" se obtiene por impregnación en seco del soporte de alúmina gamma en forma de extrudido, preparado de acuerdo con el ejemplo 1, mediante la solución de impregnación simultánea cuyo volumen es rigurosamente igual al volumen de poros de la masa de dicho soporte. Después de la etapa de impregnación en

seco, los extrudidos se dejan madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 horas, posteriormente se secan durante la noche a 100 °C y luego se calcinan a 450 °C durante 2 horas para obtener el catalizador C1".

La composición final del catalizador C1", expresada en forma de óxidos, es, por tanto, la siguiente: $\text{MoO}_3 = 22,5 \pm 0,2$ (% en peso), $\text{CoO} = 4,1 \pm 0,1$ (% en peso) y $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \pm 0,1$ (% en peso). La relación molar Co/Mo es igual a 0,35 y la relación molar P/Mo es igual a 0,36.

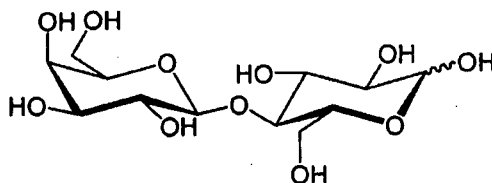
Ejemplo 4 (comparativo): Preparación del catalizador C5

El catalizador C5 seco se obtiene por impregnación en seco del citado precatalizador C1 seco con una solución acuosa con un contenido en α -ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%) con una relación molar (Co+Mo)/-ciclodextrina de 30, y cuyo volumen es rigurosamente igual al volumen de poros del precatalizador C1. Después de la etapa de impregnación en seco, los extrudidos se dejan madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 horas, Posteriormente se seca durante la noche a 100 °C para obtener el catalizador C5 seco. La temperatura de secado igual a 100 °C no es suficiente para descomponer la α -ciclodextrina que sigue presente en la composición catalítica.

El contenido en molibdeno, cobalto y fósforo en la composición final del catalizador C5, expresado en forma de óxidos, es el siguiente: $\text{MoO}_3 = 20,8 \pm 0,2$ (% en peso), $\text{CoO} = 3,8 \pm 0,1$ (% en peso), y $\text{P}_2\text{O}_5 = 3,7 \pm 0,1$ (% en peso). La relación molar Co/Mo es igual a 0,35 y la relación molar P/Mo es igual a 0,36.

Ejemplo 5 (comparativo): Preparación de los catalizadores C6, C7 en presencia de un oligosacárido no cíclico: lactosa

La lactosa o β -D-galactopiranosil (1 $\rightarrow$ 4)D-glucopiranososa [*Gal* β (1 $\rightarrow$ 4) *Glc*] es un diholósido (o disacárido) de fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, compuesto por una molécula de β -D-galactosa (Gal) y una molécula de α/β D-glucosa (Glc) unidas entre sí por un enlace glucosídico β (1 $\rightarrow$ 4). No se trata de un oligosacárido cíclico. La fórmula desarrollada de lactosa se muestra a continuación:



El catalizador C6 seco se obtiene tras determinar el volumen de recuperación de agua del precatalizador C1 seco, por impregnación en seco del citado precatalizador C1 seco con una solución acuosa que contiene lactosa (SIGMA-ALDRICH), con una relación molar (Co+Mo)/lactosa de 10, y cuyo volumen es rigurosamente igual al volumen de poros del precatalizador C1. Después de la etapa de impregnación en seco, los extrudidos se dejan madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 horas, posteriormente se secan durante la noche a 100 °C para obtener el catalizador C6 seco.

El catalizador C7 se obtiene por calcinación del catalizador C6 a 500 °C durante 2 horas.

El contenido en molibdeno, cobalto y fósforo en la composición final de los catalizadores C6 y C7, expresada en forma de óxidos, es la siguiente: $\text{MoO}_3 = 22,5 \pm 0,2$ (% en peso), $\text{CoO} = 4,1 \pm 0,1$ (% en peso) y $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \pm 0,1$ (% en peso). La relación molar Co/Mo para los catalizadores C6 y C7 es igual a 0,35 y la relación molar P/Mo es igual a 0,36.

Ejemplo 6: Rendimientos catalíticos de los precatalizadores C1, C2, C3 y C4 y de los catalizadores C1', C2', C3', C4', C1'', C5, C6 y C7 en ensayos con modelos moleculares de HDS de tiofeno

Una carga modelo que contiene un 10 % en peso de 2,3-dimetilbut-2-eno y 0,33 % en peso de 3-metiltiofeno (0,1 % en peso de azufre en la carga) se utiliza para la evaluación de los rendimientos catalíticos de diferentes catalizadores. El disolvente utilizado es heptano.

Los catalizadores C1, C2, C3 y C4 y los catalizadores C1', C2', C3', C4', C1'', C5, C6 y C7 se sulfuraron previamente *ex situ* en fase gaseosa a 450 °C durante 2 horas en una corriente de H_2S en hidrógeno (15% en volumen de H_2S en H_2).

La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo en un reactor cerrado de tipo Grignard con una presión de hidrógeno de 3,5 MPa, A 250 °C. Cada uno de los precatalizadores C1, C2, C3 y C4 y de los catalizadores C1', C2', C3', C4', C1'', C5, C6 y C7 se introducen en dicho reactor. Se recogen los efluentes en diferentes intervalos de tiempo y se analizan mediante cromatografía de gases para observar la desaparición de los reactivos.

Los rendimientos catalíticos de los precatalizadores C1, C2, C3 y C4 y de los catalizadores C1', C2', C3', C4', C1'', C5, C6 y C7 se evalúan a partir de la actividad catalítica en HDS sobre el modelo molecular. La actividad de los precatalizadores y de los catalizadores en HDS del 3-metiltiofeno se expresa en forma de una constante de velocidad k_{HDS} para la reacción de hidrodesulfuración (HDS), normalizada de acuerdo con el volumen de catalizador en forma de sulfuro suponiendo un orden 1 con respecto a los compuestos de azufre.

Los resultados de los catalizadores sobre soporte de alúmina se proporcionan en la Tabla 1. Los valores están normalizados tomando el catalizador calcinado C2 como referencia $k_{\text{HDS}} = 100$.

- 10 La comparación de las actividades de los (pre)catalizadores C1 (89), C2 (100) C6 (118) y C7 (98) muestra que el uso de un oligosacárido no cíclico, tal como lactosa (técnica anterior) durante la preparación del catalizador de hidrógeno va acompañada de un aumento en la actividad HDS solamente si el catalizador no se calcina posteriormente. Efectivamente, el precatalizador CoMoP/alúmina C1 seco tiene una actividad de 89 comparado con el precatalizador calcinado C2 que tiene una actividad de 100. La adición de lactosa posteriormente a la
- 15 impregnación en C1 seguido de un secado (catalizador C6) permite obtener una actividad de 118. El catalizador C7 se obtiene por calcinación del catalizador C6. El catalizador C7, que carece de lactosa debido a la etapa de calcinación, tiene una actividad parecida (98), e incluso ligeramente inferior, a la que presenta un precatalizador calcinado preparado en ausencia de lactosa (100 para el catalizador C2).
- 20 Contrariamente al comportamiento observado con un diholósido no cíclico como la lactosa, el uso de un oligosacárido cíclico como la α -ciclodextrina en la preparación de un catalizador proporciona un catalizador cuya actividad en HDS no mejora de forma notable salvo si el catalizador se somete a un tratamiento térmico para descomponer el citado oligosacárido antes de su funcionamiento en la zona de reacción ($k_{\text{HDS}} = 128$ para el catalizador C1' calcinado comparado con $k_{\text{HDS}} = 86$ para el catalizador C5 seco). La α -ciclodextrina no conlleva
- 25 ningún aumento de actividad mientras siga presente en el catalizador en el momento de su sulfuración *in situ*.

Tabla 1: Rendimiento para cargas modelo de los precatalizadores C1, C2, C3, C4 y de los catalizadores C1', C1'', C2', C3', C4', C5, C6, C7

(Pre)catalizador	Catalizador inicial	Aditivo orgánico	Tratamiento térmico después de añadir el aditivo orgánico	k_{HDS} relativo/C2 (%)
C1(comp) CoMoP/alúmina seco	-	-	-	89
C2(comp) CoMoP/alúmina calcinado	-	-	-	100
C3 (comp) CoMoP/alúmina regenerado dulce	-	-	-	90
C4 (comp) CoMoP/alúmina regenerado sin control de la exoterminia	-	-	-	75
C1' (inv.) CoMoP/alúmina calcinado	C1	β -ciclodextrina	secado 100 °C calcinación 450 °C	128
C1'' (inv.) CoMoP/alúmina calcinado	C1	β -ciclodextrina	secado 100 °C calcinación 450 °C	125
C2' (inv.) CoMoP/alúmina calcinado	C2	β -ciclodextrinas	secado 100 °C calcinación 450 °C	114
C3' (inv.) CoMoP/alúmina calcinado	C3	β -ciclodextrina	secado 100 °C calcinación 450 °C	103
C4' (inv.) CoMoP/alúmina calcinado	C4	β -ciclodextrina	secado 100 °C calcinación 450 °C	85
C5(comp) CoMoP/alúmina seco	C1	β -ciclodextrina	secado 100 °C	86
C6 (comp) CoMoP/alúmina seco	C1	lactosa	secado 100 °C	118

(Pre)catalizador	Catalizador inicial	Aditivo orgánico	Tratamiento térmico después de añadir el aditivo orgánico	k_{HDS} relativo/C2 (%)
C7(comp) CoMoP/alúmina calcinado	C1	lactosa	secado 100 °C calcínación 450 °C	98

La comparación de los resultados obtenidos por los catalizadores C1' y C1'' demuestra que la manera en que se introducen los metales de los grupos VIB y VIII, el fósforo y la α -ciclodextrina no tiene efecto sobre la actividad HDS del catalizador obtenido ya que la α -ciclodextrina no está ya presente en la composición del catalizador en el momento de su funcionamiento en la unidad de reacción.

La comparación de los resultados obtenidos por los catalizadores C1' y respectivamente C2' demuestra que un catalizador preparado a partir de un precatalizador seco respectivamente calcinado y posteriormente impregnado con una solución de α -ciclodextrina (etapa i1) presente una actividad considerablemente mejorada.

Los catalizadores C3' y C4' son catalizadores CoMoP/alúmina regenerados. C3' fue regenerado en condiciones más suaves que C4' que contiene fases cristalinas, entre las que se pudo detectar CoMoO_4 en el DRX en $2\theta = 26^\circ$. La impregnación posterior del precatalizador C3 con β -ciclodextrina, respectivamente C4, seguida de secado y calcinación permite obtener el catalizador C3' (103), respectivamente C4' (85), que tiene resultados de HDS mejorados en comparación con el del precatalizador inicial C3 (90), respectivamente C4 (75).

Ejemplo 7: Preparación de los catalizadores C8 (no de acuerdo a la invención) y C8' (de acuerdo a la invención)

El catalizador C8 se obtiene por impregnación en seco del soporte de alúmina gamma en forma de extrudido, preparado de acuerdo con el ejemplo 1, mediante una solución de impregnación preparada por disolución en caliente de óxido de molibdeno e hidroxicarbonato de níquel en una solución de ácido fosfórico en solución acuosa, donde el volumen de dicha solución de impregnación es rigurosamente igual al volumen de poros de la masa del soporte de alúmina. Las concentraciones de precursores en la solución de impregnación se ajustan de forma que se depositen en el soporte de alúmina los contenidos ponderales de Mo, Ni y P deseados. Después de la etapa de impregnación en seco, los extrudidos se dejan madurar en una atmósfera saturada de agua durante 12 horas, posteriormente se secan durante la noche a 90 °C. Se obtiene un precatalizador que se divide en dos lotes. Un primer lote se calcina a 450 °C durante 2 horas para obtener el catalizador calcinado **C8**. La composición final del catalizador C8 expresada en forma de óxidos es entonces la siguiente: $\text{MoO}_3 = 22,4 \pm 0,2$ (% en peso), $\text{NiO} = 4,1 \pm 0,1$ (% en peso), y $\text{P}_2\text{O}_5 = 4,0 \pm 0,1$ (% en peso).

El catalizador C8' se prepara por impregnación del segundo lote de precatalizador seco con una solución acuosa de β -ciclodextrina disuelta en agua, donde el volumen de dicha solución de impregnación es rigurosamente igual al volumen de poros del precatalizador seco. La relación molar $(\text{Co}+\text{Mo})/\beta$ -ciclodextrina = 30. Tras una fase de maduración de 3 h a 20 °C en atmósfera y posteriormente secado a 110 °C durante 3 horas y finalmente calcinación de 2 h a 450 °C, se obtiene el catalizador **C8'**.

La composición final del catalizador C8' es idéntica a la del catalizador C8.

Ejemplo 8: Evaluación de los rendimientos catalíticos de los catalizadores C8 y C8' en el hidrotratamiento del gasóleo de destilación directa

La sulfuración *in situ* del catalizador C8, con respecto al catalizador C8', (30 cm³ de catalizador en forma de extrudidos mezclados con 10 cm³ de SiC de granulometría 0,8 mm) se lleva a cabo a 50 bares (5 MPa), a WH = 2 h⁻¹, con una relación (de caudal volumétrico) H_2/HC entrada = 400 litros normalizados/l. La carga de sulfuración (gasóleo aditivado con un 2% de DMDS Evolution de la empresa Arkéma) se introduce en el reactor con H_2 cuando este alcanza 150 °C. Después de una hora a 150 °C, la temperatura se aumenta con una rampa de 25 °C/hora hasta 220 °C, a continuación con una rampa de 12 °C/hora hasta alcanzar un nivel de 350 °C, que se mantiene 12 horas.

Después de la sulfuración, la temperatura se reduce a 330 °C y se inyecta la carga de ensayo. El ensayo catalítico se lleva a cabo a una presión total de 5 MPa, con hidrógeno perdido (sin recirculación), a WH = 2 h⁻¹, con una relación volumétrica H_2/HC de entrada de 400 litros normalizados/l (caudal $\text{H}_2 = 24$ litros normalizados.h⁻¹ caudal de carga = 60 cm³.h⁻¹), y a 330 °C, 340 °C y 350 °C correspondientes a tres puntos de actividad consecutivos.

Para poder evaluar el rendimiento de los catalizadores C8 y C8' en HDS, y de conseguir eliminar el H_2S de los efluentes, el recipiente que contiene los efluentes se purga con nitrógeno a razón de 10 l.h⁻¹.

El gasóleo utilizado aquí procede de un crudo Arabia pesado, que contiene 0,89 % en peso de azufre, 100 ppm en peso de nitrógeno, 23% en peso de compuestos aromáticos. Su temperatura media ponderada (TMP) es igual a 324 °C y su densidad es igual a 0,8484 g/cm³. La TMP se define como el cociente $(T_5 + 2T_{50} + 4T_{95})/7$, donde T_x corresponde a la temperatura a la que se ha destilado un "x" % en peso. La TMP tiene en cuenta la temperatura a la

que se ha evaporado el 5% en peso de la carga, la temperatura a la que se ha evaporado el 50 % en peso de la carga y la temperatura a la que se ha evaporado el 95 % en peso de la carga.

- 5 Los rendimientos catalíticos de los catalizadores C8 y C8' se proporcionan en la Tabla 2. Se expresan como actividad relativa, considerando que la actividad del catalizador C8 es igual a 100 y considerando son de orden aparente 1,5 con respecto al azufre. La relación entre la actividad y la conversión durante la hidrodesulfuración (%HDS) se determina mediante la fórmula siguiente:

$$A_{HDS} = \sqrt{\frac{100}{100 - \%HDS}} - 1$$

- 10 donde %HDS le corresponde a la conversión durante la hidrodesulfuración HDS y está definida por la fórmula siguiente:

$$\%HDS = \frac{S_{carga} - S_{efluente}}{S_{carga}} \times 100$$

representando S el azufre.

- 15 Tabla 2: Actividad relativa (a isovolumen de catalizador) de los catalizadores C8 y C8' en HDS de gasóleo de destilación directa

Catalizador	A _{HDS} con respecto a C8		
	T = 330 °C	T = 340 °C	T = 350 °C
C8	100	100	100
C8'	116	117	119

- 20 Los resultados que figuran en la Tabla 2 demuestran el importante aumento de actividad HDS obtenido gracias al catalizador C8' preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención comparado con el catalizador C8 preparado en ausencia de oligosacárido cíclico.

- 25 Durante la prueba, se mide a 15 °C la densidad de los efluentes obtenidos en cada temperatura. La evolución de las densidades en función de la temperatura, deducida de las medidas realizadas durante el ensayo, permite obtener una indicación sobre el rendimiento de hidroaromatización. Los resultados se muestran en la Tabla 3 siguiente: La disminución de la densidad del efluente está relacionada con una desaromatización más intensa.

Tabla 3: Evolución de la densidad del efluente tras hidrotratamiento del gasóleo de destilación directa con los catalizadores C8 y C8'

Catalizador	Densidad del efluente		
	T = 330 °C	T = 340 °C	T = 350 °C
C8	0,8372	0,8361	0,8345
C8'	0,8365	0,8347	0,8328

- 30 Los resultados que figuran en el cuadro 3 demuestran que el catalizador C8' preparado por el procedimiento de la invención conduce a una desaromatización más eficaz que la obtenida con el catalizador C8 preparado en ausencia de oligosacárido cíclico. Efectivamente, la conversión hacia compuestos con un punto de ebullición inferior a 280 °C es inferior al 3%. La disminución de la densidad no se debe, por tanto, a un craqueo sino más bien a la hidrogenación de los compuestos aromáticos.

- 40 De manera más global, los resultados obtenidos demuestran que el catalizador C8' preparado por el procedimiento de la invención conduce a rendimientos catalíticos mejorados cuando se utiliza en el hidrotratamiento de gasóleo: en particular, la actividad del catalizador C8' en HDS y en hidrodesaromatización mejora considerablemente en comparación con la del catalizador C8.

Ejemplo 9: Preparación de un catalizador C9 (no de acuerdo a la invención) y de un catalizador C9' (de acuerdo a la invención)

- 45 La alúmina utilizada en el ejemplo 1 también se utilizó para preparar un precursor catalítico seco de formulación NiCoMoP/alúmina. Los precursores metálicos utilizados son trióxido de molibdeno, carbonato de cobalto, hidroxycarbonato de níquel y ácido fosfórico. La solución de impregnación se realiza en una etapa por calentamiento a temperatura de reflujo de estos precursores. El objetivo es conseguir un contenido, expresado en % en peso de

óxido con respecto al catalizador seco (tras pérdida al fuego a 550 °C): NiO/CoO/MoO₃/P₂O₅ 1/2,3/15/4,4. Al finalizar la impregnación en seco, los extrudidos se dejan madurar durante la noche en una atmósfera saturada de agua y posteriormente se colocan durante 2 h en una estufa a 120 °C. Se obtiene seguidamente el precursor catalítico seco, que se divide en dos lotes:

- un primer lote se calcina a 450 °C durante 3 h para obtener en el catalizador C9 (no de acuerdo con la invención)
- El segundo lote se impregna con una solución acuosa que contiene α -ciclodextrina (SIGMA ALDRICH, pureza del 98%) con una relación molar (CO+Mo+Ni)/-ciclodextrina de 30 hasta la aparición de la humedad incipiente, lo que demuestra que la porosidad del precursor catalítico se ha colmatado con la solución que contiene α -ciclodextrina. A continuación, se lleva a cabo una maduración de 12 h, seguida de secado a 120 °C durante 1 h y de calcinación a 450 °C durante 2 horas. El catalizador así obtenido es el catalizador **C9'**, de acuerdo con la invención.

Ejemplo 10: Preparación de un catalizador **C10** (no de acuerdo a la invención) y de un catalizador **C10'** (de acuerdo a la invención)

El catalizador **C10'** se prepara de acuerdo a dicha etapa i3) seguida de una etapa de secado ii) y de una etapa de calcinación iii) de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La alúmina utilizada en el ejemplo 1 se utiliza como soporte del catalizador C10'. La preparación del catalizador C10' se realiza mediante dos impregnaciones sucesivas. En la primera impregnación en seco, la solución de impregnación incluye β -ciclodextrina (SIGMA-ALDRICH, pureza del 98%) en una relación molar (Co+Mo)/ β -ciclodextrina de 30 (sobre la base de las cantidades de metales que posteriormente se impregnan en la segunda etapa). Esto va seguido por una maduración de 12 horas y un secado a 120 °C durante 1 h. La segunda impregnación en seco se lleva a cabo seguidamente. Los precursores metálicos utilizados para esta segunda impregnación son heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto, y nitrato de níquel. El volumen de solución corresponde al volumen de captación de agua del soporte alúmina modificado por adición de la β -ciclodextrina (impregnación en seco). El objetivo final es conseguir un contenido, expresado en % en peso de óxido con respecto al catalizador seco (tras pérdida al fuego a 550 °C): NiO/CoO/MoO₃ 1/2,3/15. Al finalizar la impregnación de los metales, los extrudidos se dejan madurar durante la noche en una atmósfera saturada de agua y posteriormente se colocan durante 2 h en una estufa a 120 °C y finalmente se calcinan a 450 °C durante 3 horas para obtener el catalizador **C10'** (de acuerdo con la invención).

El catalizador C10 se prepara de manera análoga a C10' con la excepción de la primera etapa de impregnación con α -ciclodextrina, que se omite. Las etapas de maduración, secado y calcinación son similares a las de la preparación de C10'. Se obtiene de este modo el precursor **C10** que tiene el contenido ponderal siguiente 1/2,3/15, respectivamente en NiO/CoO/MoO₃.

Ejemplo 11: Evaluación de los rendimientos catalíticos de los catalizadores C9 y C10 (no de acuerdo con la invención) y C9' y C10' (de acuerdo con la invención) en un ensayo con modelos moleculares de hidrogenación de tolueno en ciclohexano presurizado y en presencia de H₂S

En aplicaciones como el hidrotratamiento de destilados a vacío y de residuos, la función de hidrodeshidrogenación desempeña un papel fundamental debido al importante contenido en compuestos aromáticos y poliaromáticos de dichas cargas que se debe hidrogenar. Por lo tanto, se ha utilizado el ensayo de hidrogenación del tolueno para conocer el interés de catalizadores destinados al hidrotratamiento de dichas cargas pesadas y en aplicaciones tales como el pretratamiento del craqueo catalítico. Los catalizadores C9 y C9', C10 y C10' anteriormente descritos se sulfuran *in situ* de forma dinámica en un reactor tubular de lecho fijo cruzado de una unidad piloto de tipo Microcat (fabricante: empresa Vinci), el fluido circula de arriba abajo. Las medidas de la actividad de hidrogenación se realizan inmediatamente después de la sulfuración a presión y devolución a la atmósfera junto con la carga de hidrocarburos que se ha utilizado para sulfurar los catalizadores.

La carga de sulfuración y de ensayo está compuesta por un 5,88 % de sulfuro de dimetilo (DMS), 20% de tolueno y 74,12 % de ciclohexano (en peso).

La sulfuración se lleva a cabo desde temperatura ambiente hasta 350 °C, con una rampa de temperatura de 2 °C/min, una VVH = 4 h⁻¹ y H₂/HC = 450 NI/l. El ensayo catalítico se lleva a cabo a 350 °C a VVH = 2 h⁻¹ y H₂/HC equivalente al de la sulfuración, con extracción como mínimo de 4 efluentes que se analizan mediante cromatografía de gases.

De este modo se determinan las actividades catalizadoras estabilizadas de volúmenes iguales de los catalizadores C9 y C9', C10 y C10' en la reacción de hidrogenación del tolueno.

Las condiciones detalladas para la medición de la actividad son las siguientes:

- Presión total: 6,0 MPa
- Presión de tolueno: 0,37 MPa
- Presión de ciclohexano: 1,42 MPa
- Presión de metano 0,22 MPa
- 5 - Presión de hidrógeno: 3,68 MPa
- Presión de H₂S: 0,22 MPa
- Volumen de catalizador: 4 cm³ (extrudidos de longitud comprendida entre 2 y 4 mm)
- Velocidad espacial horaria: 2 h⁻¹
- Temperatura de sulfuración y ensayo: 350 °C

10 Para cada uno de los ensayos, las muestras de efluente líquido se analizan mediante cromatografía de gases. La determinación de las concentraciones molares de tolueno no convertido (T) y de las concentraciones de productos de hidrogenación (metilciclohexano (MCC6), etilciclopentano (EtCC5) y los dimetilciclopentanos (DMCC5)) permiten calcular una tasa de hidrogenación del tolueno X_{HYD} que se define como:

$$X_{HYD}(\%) = 100 \times \frac{MCC6 + EtCC5 + DMCC5}{T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5}$$

20 Tomando la reacción de hidrogenación del tolueno de orden 1 en las condiciones de ensayo aplicadas, y tomando el comportamiento del reactor como el de un reactor en flujo pistón ideal, se calcula la actividad de hidrogenación A_{HYD} de los catalizadores C9 y C9', C10 y C10' aplicando la fórmula:

$$A_{HYD} = \ln \left(\frac{100}{100 - X_{HYD}} \right)$$

25 La Tabla 4 siguiente permite comparar las actividades de hidrogenación relativas de los catalizadores C9 y C9', C10 y C10'.

Tabla 4: Actividad relativa con respecto al catalizador C9 (no de acuerdo con la invención) en la hidrogenación del tolueno de los catalizadores C9', C10 y C10'

Catalizador	A_{HYD} relativa en comparación con C9 (%)
C9 (comp.)	100
C9' (inv.)	117
C10 (comp.)	84
C10' (inv.)	107

30 Los resultados que figuran en la Tabla 4 demuestran que los rendimientos catalíticos, en términos de actividad de hidrogenación, del catalizador C9' y del catalizador C10' preparados en presencia de un oligosacárido cíclico han mejorado considerablemente en comparación con las obtenidos respectivamente con el catalizador C9 y el catalizador C10.

35 Este aumento en la actividad de hidrogenación es especialmente ventajoso para el hidrotratamiento de cargas de hidrocarburos pesados, por ejemplo, para la hidrodesulfuración de residuos o como tratamiento previo del craqueo catalítico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y al menos un soporte formado por al menos un óxido, comprendiendo dicho procedimiento sucesivamente como mínimo:
 - i) al menos una de las etapas seleccionadas entre:
 - i1) al menos una etapa de puesta en contacto entre al menos un precatalizador que comprende al menos dicho metal del grupo VIII, al menos dicho metal del grupo VIB y al menos dicho soporte con al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4),
 - i2) al menos una etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con al menos una solución que contenga al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIII, al menos un precursor de al menos dicho metal del grupo VIB y al menos un compuesto orgánico formado a partir de al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4), y
 - i3) al menos una primera etapa de puesta en contacto de al menos el citado soporte con al menos un compuesto orgánico formado por al menos un oligosacárido cíclico compuesto por al menos 6 subunidades de glucopiranosas con enlace α -(1,4) seguida de al menos una segunda etapa de puesta en contacto del sólido resultante de dicha primera etapa con 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 secado, y
 - iii) al menos una etapa de tratamiento térmico para descomponer dicho compuesto orgánico.
2. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 tal que dicho catalizador comprende fósforo.
3. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 tal que dicho catalizador comprende un dopante elegido de entre boro y flúor, tanto solos como formando una mezcla.
4. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 tal que dicho metal del grupo VIB se selecciona entre molibdeno, volframio y la mezcla de estos dos elementos.
5. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 tal que dicho metal del grupo VIII se selecciona de entre cobalto, níquel y la mezcla de estos dos elementos.
6. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 tal que dicho soporte está formado por al menos un óxido que comprende al menos el 50% en peso de alúmina.
7. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 tal que dicho compuesto orgánico se selecciona entre ciclodextrinas, ciclodextrinas sustituidas, ciclodextrinas polimerizadas y mezclas de ciclodextrinas.
8. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 tal que las ciclodextrinas son la α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y la γ -ciclodextrina respectivamente compuesta de 6, 7 y 8 subunidades glucopiranosas con enlace α -(1,4).
9. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 7 tal que las ciclodextrinas sustituidas son hidroxipropil betaciclodextrina y beta-ciclodextrinas metiladas.
10. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 tal que la introducción de dicho compuesto orgánico, en la aplicación de dicha etapa i) es tal que la relación molar {(metales de los grupos (VIII + VIB) en forma de óxido presente en fase activa del catalizador obtenido como resultado de dicha etapa iii)/compuesto orgánico} está comprendida entre 10 y 300.
11. Procedimiento de preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 tal que comprende al menos una etapa de sulfuración iv) efectuada después de la aplicación de dicha etapa iii).
12. Procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburo que tiene un punto de ebullición superior o igual a 250 °C y que comprende al menos un heteroátomo, comprendiendo dicho procedimiento de hidrotratamiento la puesta en contacto de dicha carga de hidrocarburo con al menos un catalizador sulfurado obtenido de acuerdo con el procedimiento de preparación de la reivindicación 11.
13. Procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la reivindicación 12 que se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y se realiza en las condiciones operativas siguientes: la temperatura está comprendida entre 180 y 450 °C, la presión total esté comprendida entre 0,5 y 30 MPa, la velocidad volumétrica horaria está comprendida

entre 0,1 y 20 h⁻¹, y con un cociente hidrógeno/carga expresado en volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida comprendido entre 50 NI/l a 2 000 NI/l.

5 14. Procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13 tal que lleva a cabo la hidrodesulfuración de un corte de gasóleo que contiene de 0,04 al 5 % en peso de azufre.

15. Procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la reivindicación 12 o la reivindicación 13 tal que dicha carga de hidrocarburo es una carga de hidrocarburo pesada con un punto de ebullición superior o igual a 370 °C.