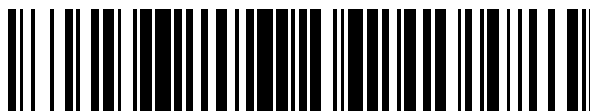


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 523**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 45/08</b>	(2006.01) <b>B01J 23/882</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/12</b>	(2006.01) <b>B01J 23/883</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/04</b>	(2006.01) <b>B01J 23/888</b>	(2006.01)
<b>B01J 27/16</b>	(2006.01) <b>B01J 27/188</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01) <b>B01J 27/19</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/03</b>	(2006.01) <b>B01J 35/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/08</b>	(2006.01) <b>B01J 35/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/20</b>	(2006.01) <b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/04</b>	(2006.01) <b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2015 PCT/EP2015/062827**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189201**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2015 E 15730989 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3155074**

54 Título: **Método de hidrotratamiento de cortes de gasóleo utilizando un catalizador a base de una alúmina mesoporosa amorfa que tiene una conectividad elevada**

30 Prioridad:  
**13.06.2014 FR 1455424**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.08.2018**

73 Titular/es:  
**IFP ÉNERGIES NOUVELLES (100.0%)  
1 & 4, Avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:  
**BOUALLEG, MALIKA;  
DEVERS, ELODIE y  
GUICHARD, BERTRAND**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 677 523 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**

Método de hidrotratamiento de cortes de gasóleo utilizando un catalizador a base de una alúmina mesoporosa amorfa que tiene una conectividad elevada

5

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de hidrotratamientos de cargas de hidrocarburos de tipo gasóleo.

10 Tiene como objeto principalmente la utilización de un catalizador a base de una alúmina específica en métodos que permiten el hidrotratamiento de cargas de tipo gasóleo. En particular, la presente invención se refiere a la utilización, en un método de hidrotratamiento, de al menos un corte de gasóleo que tiene una temperatura media ponderada (TMP) comprendida entre 240 °C y 350 °C de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica y un soporte que comprende una alúmina mesoporosa amorfa que presenta una conectividad muy elevada así como, de forma ventajosa, una distribución porosa específica con respecto a las alúminas de la técnica anterior. Dicha alúmina mesoporosa amorfa de forma ventajosa se prepara a partir de un gel de alúmina que presenta una dispersibilidad elevada, siendo dicho propio gel de alúmina obtenido por precipitación de al menos una sal de aluminio de acuerdo con un método específico.

15

20 Más particularmente, la presente invención se refiere a la utilización, en un método de hidrotratamiento, de dicha carga de hidrocarburo de un catalizador que comprende un soporte que comprende una alúmina mesoporosa amorfa conformada a partir de un gel de alúmina, siendo dicho gel de alúmina preparado de acuerdo con un método de preparación por precipitación específica, que permite la obtención de al menos un 40 % en peso de alúmina en equivalentes de  $Al_2O_3$  con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de la o las etapas de precipitación y más generalmente al final de las etapas de preparación del gel de alúmina, a partir de la primera etapa de precipitación, la cantidad de alúmina formada al final de la primera etapa de precipitación pudiendo alcanzar incluso un 100 %.

25

Estado de la técnica anterior

30

El endurecimiento de las normas de polución por automóviles en 2009 en la comunidad europea obliga a los refinadores a reducir en gran medida el contenido de azufre en gasóleos y gasolinas, hasta un máximo de 10 partes por millón en peso (ppm) de azufre en el diesel a partir del 1 de enero de 2009, en comparación con 50 ppm a partir del 1 de enero de 2005 (medido con el método ASTM D-4294). Estas limitaciones dan como resultado la necesidad de nuevas unidades de refinado o incluso un fuerte aumento en la actividad de iso-volumen de los catalizadores de hidrotratamiento. Estas nuevas limitaciones también conducirán a una mayor necesidad de hidrógeno en la refinería, necesario para las reacciones de hidrosulfuración, hidrosnitrogenación e hidrosaromatización. Por otro lado, estas nuevas normas también van acompañadas por restricciones en términos de calidad del producto. Por lo tanto, los gasóleos deben presentar un buen índice de cetano. Las reacciones de hidrotratamiento de los gasóleos también conducen a la hidrogenación de los anillos aromáticos contenidos en dichos cortes de gasóleo, lo que tiene como consecuencia una mejora del índice de cetano de dicho corte de gasóleo final.

35

40

El aumento de cortes de los rendimientos del hidrotratamiento de los cortes de gasóleo se puede deber en parte a la elección del método pero, en todos los casos, la utilización de un sistema catalítico inherentemente más activo es a menudo un factor clave. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas técnicas de preparación de los catalizadores de hidrotratamiento para mejorar aún más los rendimientos de estos catalizadores y satisfacer las legislaciones futuras.

45

De forma general, se acepta que un catalizador de hidrotratamiento que presenta un alto potencial catalítico se caracteriza por un grupo funcional de hidrogenación optimizado, es decir, una fase activa perfectamente dispersa en la superficie del soporte y que presenta un contenido de metal elevado. De forma ideal, independientemente de la naturaleza de la carga de hidrocarburo a tratar, el catalizador debe ser capaz de presentar una accesibilidad de los sitios activos con respecto a reactivos y productos de reacción a la vez que se desarrolla una superficie activa elevada, lo que conduce a limitaciones específicas en términos de estructura y textura específicas normales para el soporte de óxido constituyente de dichos catalizadores.

50

55

La composición y la utilización de catalizadores clásicos de hidrotratamiento de cargas de hidrocarburo se describen bien en el texto "Hydrocracking Science and Technology", 1996, J. Scherzer, A. J. Gruia, Marcel Dekker Inc y en el artículo de B. S. Clausen, H. T. Topsøe, F. E. Massoth, obtenido a partir del texto "Catalysis Science and Technology", 1996, volumen 11, Springer-Verlag. Por lo tanto, estos catalizadores se caracterizan generalmente por la presencia de una fase activa a base de al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. Las formulaciones más corrientes son de tipo cobalto-molibdeno (CoMo), níquel-molibdeno (NiMo) y níquel-tungsteno (NiW). Estos catalizadores se pueden presentar en forma másica o incluso en estado soportado poniendo entonces en juego un sólido poroso de naturaleza diferente. En este último caso, el soporte poroso es generalmente un óxido amorfo o mal cristalizado tal como por ejemplo una alúmina, o un aluminosilicato, opcionalmente asociado con un material zeolítico o no. Después de la preparación, el metal del

60

65

grupo VIB y/o el metal del grupo VIII constitutivo(s) de dichos catalizadores se presenta(n) a menudo en forma de óxido. Dado que la forma sulfurada es la forma activa y estable de dichos catalizadores para los métodos de hidrotratamiento, estos catalizadores deben experimentar una etapa de sulfuración. Ésta se puede realizar en la unidad del método asociada, entonces se habla de sulfuración *in situ*, o previamente a la carga del catalizador en la unidad, entonces se habla de sulfuración *ex situ*.

Los métodos habituales que conducen a la formación de la fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento consisten en una deposición de precursor(es) molecular(es) de al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII sobre un soporte de óxido con la técnica denominada "de impregnación en seco" seguido por etapas de maduración, secado y opcionalmente calcinación que conducen a la formación de la forma denominada oxidada de(de los)dicho(s) metal(es) usado(s). A continuación viene la etapa final de sulfuración generadora de la fase activa como se ha mencionado anteriormente.

En particular, el documento de patente US 7 790 652 describió el nuevo soporte de alúmina que presenta una distribución porosa bien específica, que se puede utilizar como soporte de catalizador en un método de hidroconversión de cargas de hidrocarburos pesados. Dicho soporte que comprende alúmina presenta un diámetro medio de los poros comprendido entre 100 y 140 Å, una distribución de tamaño cuya longitud es de menos de 33 Å, un volumen poroso de al menos 0,75 ml/g en el que menos de un 5 % del volumen poroso de dicho soporte está presente en los poros que tienen un diámetro superior a 210 Å.

Dicho soporte utilizado en combinación con una fase activa de hidrogenación permite obtener rendimientos catalíticos inesperados en el caso en el que se utiliza en hidroconversión de las cargas pesadas que tienen de preferencia una mayoría de sus componentes que tienen punto de ebullición a una temperatura superior a 343 °C. En particular, el método de hidroconversión de cargas pesadas de acuerdo con el documento de patente US 7 790 652 permite obtener una conversión de los compuestos de hidrocarburos que tienen punto de ebullición a una temperatura superior a 524 °C fuertemente mejorada con respecto a las conversiones obtenidas con catalizadores clásicos de la técnica anterior.

Dicho soporte de alúmina se prepara de acuerdo con un método que comprende una primera etapa de formación de una dispersión de alúmina por mezcla, de manera controlada, de una primera solución acuosa alcalina y de una primera solución acuosa ácida, al menos una de dichas soluciones ácida y básica, o las dos comprendiendo un compuesto de aluminio. Las soluciones ácida y básica se mezclan en proporciones de modo que el pH de la dispersión resultante esté comprendido entre 8 y 11. Las soluciones ácida y básica también se mezclan en cantidades que permiten obtener una dispersión que contiene la cantidad deseada de alúmina, en particular, la primera etapa permite la obtención de un 25 a un 35 % en peso de alúmina con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de las dos etapas de precipitación. La primera etapa funciona a una temperatura comprendida entre 20 y 40 °C. Cuando se forma la cantidad de alúmina deseada, la temperatura de la suspensión se aumenta a una temperatura comprendida entre 45 y 70 °C, a continuación de suspensión calentada se somete a una segunda etapa de precipitación por puesta en contacto de dicha suspensión con una segunda solución acuosa alcalina y una segunda solución acuosa ácida, al menos una de las dos soluciones o las dos comprendiendo un compuesto de aluminio. Además, el pH se regula entre 8 y 10,5 por las proporciones de las soluciones ácida y básica añadidas y la cantidad restante de alúmina a formar en la segunda etapa se proporciona con las cantidades de las segundas soluciones ácida y básica añadidas. La segunda etapa funciona a una temperatura comprendida entre 20 y 40 °C. El gel de alúmina formado de ese modo comprende al menos un 95 % de boehmita. La dispersibilidad del gel de alúmina obtenido de ese modo no se menciona. A continuación el gel de alúmina se filtra, se lava y opcionalmente se seca de acuerdo con los métodos conocidos por el experto en la materia, sin etapa de tratamiento térmico previo, para producir un polvo de aluminio que a continuación se conforma de acuerdo con los métodos conocidos por el experto en la materia y a continuación se calcina para producir el soporte de alúmina final.

La primera etapa de precipitación del método de preparación del documento de patente US 7 790 652 se limita a una producción de alúmina baja, comprendida entre un 25 y un 35 % en peso, ya que una producción de nómina más elevada al final de la primera etapa no permite una filtración óptima del gel obtenido. Además con el aumento de la producción de aluminio en la primera etapa del documento de patente US 7 790 652 no permitiría el conformado del gel obtenido de este modo. El documento FR 2 972 648 desvela un método de hidrotratamiento utilizan un catalizador a base de alúmina. Por lo tanto la solicitante ha puesto en evidencia que un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica y un soporte que comprende una alúmina mesoporosa amorfa que presenta una distribución porosa específica así como una conectividad muy elevada, presentaba una actividad catalítica mejorada con respecto a catalizadores clásicos de hidrotratamiento de los gasóleos, dicho catalizador estando sulfurado con sulfuro y a continuación puesto en práctica en un método de hidrotratamiento de al menos un corte de gasóleo de acuerdo con la invención.

En particular, el método de acuerdo con la invención permite una mejor actividad de hidrodesulfuración, es decir, la temperatura de realización más baja que los catalizadores de la técnica anterior para un nivel de azufre dado en el efluente.

En la práctica, la utilización del catalizador de acuerdo con la invención también puede permitir a los refinadores desulfurar una proporción más grande de gasóleo obtenida a partir de los métodos de conversión (LCO para light cycle oil de acuerdo con la terminología anglosajona, unidad de coquización...)

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de hidrotratamiento de al menos un corte de gasóleo usando un catalizador que presenta rendimientos catalíticos mejorados, en particular en términos de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de los cortes tratados.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de hidrotratamiento de al menos un corte de gasóleo usando un catalizador que presenta rendimientos catalíticos mejorados, dicho método que permite obtener un aumento de la actividad hidrodesulfurante.

#### Resumen e interés de la invención

15 Una de las ventajas de la presente invención consiste en la realización, en un método de hidrotratamiento de al menos un corte de gasóleo, de un catalizador a base de un soporte que comprende una alúmina cuya porosidad está muy conectada, es decir, que presenta un número de poros adyacentes muy importante. Una conectividad elevada representa una ventaja importante para la difusión de las moléculas del corte de gasóleo a tratar durante la realización del método de hidrotratamiento de acuerdo con la invención utilizando este material y durante la  
20 preparación del catalizador en particular durante la impregnación de soluciones metálicas que presentan concentraciones de metal elevadas.

Una ventaja de la presente invención es por lo tanto proporcionar un método que utiliza un catalizador que comprende un soporte específico que permite la obtención de una mejora de la actividad de hidrodesulfuración con  
25 respecto a los catalizadores de la técnica anterior. El objeto es un método de hidrotratamiento de al menos un corte de gasóleo que tiene una temperatura media ponderada (TMP) comprendida entre 240 °C y 350 °C, que funciona a una temperatura comprendida entre 250 °C y 400 °C, a una presión total comprendida entre 2 MPa y 10 MPa con una proporción de volumen de hidrógeno con respecto al volumen de carga de hidrocarburo comprendido entre 100 y 800 litros por litro y a una Velocidad Volumétrica Horaria (VVH) definida por la proporción del caudal volumétrico  
30 de carga de hidrocarburo líquido con respecto al volumen de catalizador cargado en el reactor comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, dicho método utilizando al menos un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica y un soporte que comprende una alúmina mesoporosa amorfa, Comprendiendo dicho método las siguientes etapas de preparación de la alúmina:

35 a) al menos una primera etapa a) de precipitación de alúmina, en medio de reacción acuoso, de al menos un precursor básico elegido entre aluminato de sodio, aluminato de potasio, amoníaco, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y de al menos un precursor ácido elegido entre sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y ácido nítrico, en la que al menos uno de los precursores básico o ácido comprende aluminio, el caudal relativo de los precursores ácido y básico se elige con el fin de  
40 obtener un pH del medio de reacción comprendido entre 8,5 y 10,5 y el caudal del o de los precursores ácido y básico que contienen aluminio se regula con el fin de obtener una tasa de avance de la primera etapa comprendida entre un 40 y un 100 %, tasa de avance que se define como la proporción de alúmina formada en equivalentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante dicha etapa a) de precipitación con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de la o de las etapas de precipitación y más generalmente al final de las etapas de preparación  
45 del gel de alúmina, dicha etapa a) funcionando a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C, y durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 30 minutos,

50 b) una etapa de tratamiento térmico de la suspensión obtenida al final de la etapa a), a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas que permite la obtención de un gel de alúmina,

c) una etapa de filtración de la suspensión obtenida al final de la etapa b) de tratamiento térmico, seguida por al menos una etapa de lavado del gel obtenido,

55 d) una etapa de secado del gel de alúmina obtenido al final de la etapa c) para obtener un polvo,

e) una etapa de conformado del polvo obtenido al final de la etapa d) para obtener el material en bruto,

60 f) una etapa de tratamiento térmico del material en bruto obtenido al final de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 500 y 1000 °C, en presencia o no de un flujo de aire que contiene hasta un 60 % en volumen de agua.

Una ventaja de la invención es proporcionar un nuevo un método de hidrotratamiento utilizando un catalizador en el que el soporte de alúmina se prepara de acuerdo con un método de preparación bien específico, que permite el  
65 conformado de un gel de alúmina muy dispersable, el mismo preparado a partir de una etapa de precipitación en la que se forma al menos un 40 % en peso de alúmina equivalentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto a la cantidad total de

alúmina formada al final de dicho método de preparación del gel, a partir de la primera etapa de precipitación. Este método se realiza gracias a la realización de una etapa de tratamiento térmico y en particular una etapa de maduración que permite la obtención de un gel de alúmina que presenta una capacidad de filtración mejorada, y que facilita su conformado.

#### Definiciones y métodos de medición

A lo largo de todo el texto, el índice de dispersibilidad se define como el porcentaje en peso de gel de alúmina peptizada que se puede dispersar por centrifugación en un tubo de polipropileno a 3600 G durante 10 min.

La dispersibilidad se mide dispersando un 10 % de boehmita o gel de alúmina en una suspensión de agua que también contiene un 10 % de ácido nítrico con respecto a la masa de boehmita. A continuación, la suspensión se centrifuga a 3600 G rpm durante 10 min. Los sedimentos recogidos se secan a 100 °C una noche a continuación se pesan.

El índice de dispersibilidad, indicado por ID se obtiene con el cálculo siguiente:  $ID (\%) = 100 \% - \text{masa de sedimentos secados} (\%)$ .

A lo largo de todo el texto, la conectividad de la alúmina utilizada como soporte de catalizador o del catalizador usado en el método de acuerdo con la invención se define como el número de poros adyacentes a un poro dado. La conectividad de acuerdo con la invención se determina a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, es representativa de la totalidad de la porosidad de la alúmina o del catalizador y en particular de la totalidad de la mesoporosidad de la alúmina, es decir, de la totalidad de los poros que tienen un diámetro medio comprendido entre 2 y 50 nm.

La conectividad es una dimensión relativa medida de acuerdo con el método que se describe en la publicación de Seaton (Liu H., Zhang L., Seaton N.A., Chemical Engineering Science, 47, 17-18, pp. 4393-4404, 1992). Se trata de una simulación Monte-Carlo a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. Estos parámetros de conectividad se basan en la teoría de la percolación. La conectividad está relacionada con los números de poros adyacentes y una conectividad elevada representa una ventaja para la difusión durante las reacciones catalíticas de las moléculas a tratar.

La alúmina y el catalizador utilizados en el método de acuerdo con la presente invención presentan además una distribución porosa específica, en los que los volúmenes macroporoso y mesoporoso se miden por intrusión de mercurio y el volumen microporoso se mide por adsorción de nitrógeno.

Por « macroporos », se hace referencia a poros cuya apertura es superior a 50 nm.

Por « mesoporos », se hace referencia a poros cuya apertura está comprendida entre 2 nm y 50 nm, límites incluidos.

Por « microporos », se hace referencia a poros cuya apertura es inferior a 2 nm.

En la exposición de la invención que sigue a continuación, la distribución porosa medida por porosimetría de mercurio se determina por intrusión en el porosímetro de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-83 a una presión máxima de 4000 bar (400 MPa), utilizando una tensión de superficie de 484 dinas/cm y un ángulo de contacto de 140°. El ángulo de fijación se tomó igual a 140° siguiendo las recomendaciones del libro "Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, P 1050-5, escrito por Jean Charpin y Bernard Rasneur ».

El valor se fija a 0,2 MPa a partir del que el mercurio llena todos los huecos intergranulares, y se considera que a partir de ese momento el mercurio penetra en los poros de la alúmina.

Con el fin de obtener una precisión mejor, el valor del volumen poroso total corresponde al valor del volumen poroso total medido por intrusión en el porosímetro de mercurio medido sobre la muestra de ensayo menos el valor del volumen poroso total medido por intrusión en el porosímetro de mercurio medido sobre la misma muestra de ensayo para una presión que corresponde a 30 psi (aproximadamente 0,2 MPa).

El volumen macroporoso del catalizador se define como el volumen acumulado de mercurio introducido a una presión comprendida entre 0,2 MPa y 30 MPa, que corresponde al volumen contenido en los poros de diámetro aparente superior a 50 nm.

El volumen mesoporoso del catalizador se define como el volumen acumulado de mercurio introducido a una presión comprendida entre 30 MPa y 400 MPa, que corresponde al volumen contenido en los poros de diámetro aparente comprendido entre 2 y 50 nm.

El volumen de los microporos se mide por porosimetría de nitrógeno. El análisis cuantitativo de la microporosidad se realiza a partir del método "t" (método de Lippens-De Boer, 1965) que corresponde a una transformada de la isoterma de adsorción de partida como se describe en el libro « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » escrito por F. Rouquérol, J. Rouquérol y K. Sing, Academic Press, 1999.

5 También se define el diámetro medio de los mesoporos ( $D_p$  en nm) como un diámetro tal que todos los poros de tamaño inferior a este diámetro constituyen un 50 % del volumen mesoporoso, medido por porosimetría de mercurio.

10 La distribución porosa medida por adsorción de nitrógeno se determinó con el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno de acuerdo con el modelo de BJH se describe en el periódico "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) escrito por E.P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda. En la exposición de la invención que sigue a continuación, por volumen de adsorción de nitrógeno, se hace referencia al volumen medido para  $P/P_0 = 0,99$ , presión para la que se admite que el nitrógeno ha rellenado todos los poros.

15 En la exposición de la invención que sigue a continuación, por superficie específica se hace referencia a la superficie específica B.E.T. determinada por adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER-EMMETT-TELLER que se describe en el periódico « The Journal of American Society", 60, 309, (1938).

20 En lo sucesivo, los grupos de elementos químicos se proporcionan de acuerdo con la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, editor CRC press, redactor en jefe D.R. Lide, 81ª edición, 2000-2001). Por ejemplo, el grupo VIII de acuerdo con la clasificación CAS corresponde a los metales de las columnas 8, 9 y 10 de acuerdo con la nueva clasificación IUPAC.

25 Descripción de la invención

La invención se refiere a un método de hidrotatamiento y en particular de hidrodesulfuración de al menos un corte de gasóleo que tiene una temperatura media ponderada (TMP) comprendida entre 240 °C y 350 °C.

30 La TMP se define a partir de la temperatura a la que se destila un 5 %, un 50 % y un 70 % del volumen de la carga de acuerdo con la siguiente fórmula:  $TMP = (T_{5\%} + 2 \times T_{50\%} + 4 \times T_{70\%}) / 7$ . La TMP se calcula a partir de valores de destilación simulada. La carga de hidrocarburo tratada tiene generalmente un intervalo de destilación comprendido entre 150 °C y 500 °C, de preferencia entre 180 y 450 °C.

35 En la continuación del texto, de forma convencional los inventores denominarán a esta carga gasóleo, pero esta denominación no tiene ningún carácter limitante. Se puede hacer referencia a toda carga de hidrocarburo que contenga azufre y compuestos nitrogenados inhibidores del hidrotatamiento, y una TMP similar a la de un corte de gasóleo con el método objeto de la presente invención. La carga de hidrocarburo puede ser de cualquier naturaleza química, es decir, puede tener un reparto cualquiera de entre las diferentes familias químicas en particular parafinas, olefinas, naftenos y compuestos aromáticos.

40

#### Cargas

45 La carga que se utiliza en el método de hidrotatamiento de acuerdo con la invención es un corte de gasóleo que contiene azufre.

El contenido de azufre en la carga es generalmente inferior a un 5 % en peso, de manera preferente comprendido entre un 0,2 y un 4 % en peso y de manera incluso más preferente entre un 0,25 y un 3 % en peso.

50 El contenido de nitrógeno total (neutro y básico) en la carga es superior o igual a 50 ppm, de preferencia está comprendido entre 200 y 6000 ppm en peso, de manera más preferente entre 300 y 4000 ppm en peso y de manera incluso más preferente entre 400 y 4000 ppm. El contenido de nitrógeno básico presenta al menos un tercio del contenido de nitrógeno total.

55 El contenido de nitrógeno básico generalmente es superior o igual a 10 ppm, de manera más preferente entre 65 y 2000 ppm en peso y de manera incluso más preferente entre 100 y 2000 ppm.

La carga tratada contiene generalmente muy pocas resinas, el contenido de resinas es generalmente inferior a un 1 % en peso.

60

Los cortes de gasóleo utilizados en el método de acuerdo con la invención de forma ventajosa se eligen entre los cortes de gasóleo obtenidos a partir de destilación directa (o gazole straight run de acuerdo con la terminología anglosajona) solos o en mezcla con al menos un corte obtenido a partir de una unidad de coquefacción (coking de acuerdo con la terminología anglosajona), o al menos un corte obtenido a partir de craqueo catalítico (Fluid Catalytic Cracking de acuerdo con la terminología anglosajona) o incluso al menos un corte de gasóleo que proviene de otros métodos de conversión tales como hidrocrqueo suave o hidrotatamiento de los residuos. Los cortes de gasóleo

65

usados en el método de acuerdo con la invención son cortes en los que al menos un 90 % de los compuestos presentan de forma ventajosa una temperatura de ebullición comprendida entre 250 °C y 400 °C.

5 De acuerdo con la invención, el método de hidrotratamiento o de hidrodesulfuración de al menos un corte de gasóleo de acuerdo con la invención se realiza a una temperatura comprendida entre 250 °C y 400 °C, de preferencia entre 320 °C y 380 °C a una presión total comprendida entre 2 MPa y 10 MPa y de preferencia entre 3 MPa y 9 MPa con una proporción de volumen de hidrógeno con respecto al volumen de carga de hidrocarburo comprendido entre 100 y 800 litros por litro y de preferencia comprendido entre 200 y 400 litros por litro y una Velocidad Volumétrica Horaria (WH) definida por la proporción del caudal volumétrico de carga de hidrocarburo líquido con respecto al volumen de catalizador cargado en el reactor comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, y de preferencia entre 2 y 8 h<sup>-1</sup>.

15 De acuerdo con la invención, el catalizador utilizado en dicho método de hidrotratamiento o de hidrodesulfuración comprende al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica y un soporte que comprende y que está constituido de preferencia por una alúmina mesoporosa amorfa que presenta una conectividad (Z) superior a 2,7, la conectividad de dicha alúmina siendo determinada a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

20 El catalizador utilizado en la presente invención también presenta una conectividad (Z), determinada a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, de forma ventajosa superior a 2,7 y de preferencia comprendida entre 2,7 y 10, de manera preferente comprendida entre 2,8 y 10, de manera muy preferente comprendida entre 3 y 9, de manera más preferente comprendida entre 3 y 8 y de manera incluso más preferente comprendida entre 3 y 7, la conectividad de dicho catalizador siendo determinada a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

25 De preferencia, los elementos del grupo VIII se eligen entre los metales nobles y no nobles del grupo VIII y de preferencia entre hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino, tomados solos o en mezcla.

30 En el caso en el que los elementos del grupo VIII se eligen entre los metales no nobles del grupo VIII, los elementos del grupo VIII se eligen de forma ventajosa entre cobalto, níquel, hierro, y de manera preferente entre cobalto y níquel, tomados solos o en mezcla.

35 De preferencia, los elementos del grupo VIB se eligen entre tungsteno y molibdeno, tomados solos o en mezcla. En el caso en el que el grupo funcional de hidrogenación comprende un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VIB, son preferentes las asociaciones de los siguientes metales: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, hierro-molibdeno, hierro-tungsteno, níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, y de manera muy preferente: níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno. También es posible utilizar asociaciones de tres metales tales como por ejemplo níquel-cobalto-molibdeno. Cuando se utilizó una combinación de metales del grupo VI y del grupo VIII, entonces el catalizador se utiliza preferentemente en una forma sulfurada.

40 Los contenidos de metales a seguir se expresan de acuerdo con su forma equivalente de óxido en el caso en el que la dosificación se realizará por Fluorescencia de rayos X sobre el sólido que se hubiera calcinado, aunque el catalizador se pudiera calcinar o no antes de sulfuración.

45 En el caso en el que dicho catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal noble del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB está comprendido de forma ventajosa entre un 10 y un 35 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador, de manera preferente entre un 15 y un 30 % en peso de óxido y de manera muy preferente entre un 18 y un 25 % en peso de óxido y el contenido del metal no noble del grupo VIII está comprendido de forma ventajosa entre un 1 y un 10 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador, de manera preferente entre un 1,5 y un 8 % en peso de óxido y de manera muy preferente entre un 2 y un 6 % en peso de óxido.

50 La proporción molar del metal(es) del grupo VIII con respecto al metal(es) del grupo VIB en el catalizador óxido está comprendida preferentemente entre 0,1:1,0 y 0,8:1,0, de forma muy preferente está comprendida entre 0,2:1,0 y 0,6:1,0, y de manera incluso más preferente está comprendida entre 0,3:1,0 y 0,5:1,0.

55 De manera ventajosa, el catalizador utilizado en el método de acuerdo con la invención puede contener al menos un elemento dopante elegido entre fósforo, boro, flúor o silicio, solos o en mezcla. De manera preferente el elemento dopante es fósforo o boro.

60 Cuando dicho catalizador contiene fósforo, el contenido de fósforo en dicho catalizador óxido está comprendido de preferencia entre un 0,5 y un 15 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de manera más preferente entre un 1 y un 10 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de manera muy preferente entre un 2 y un 8 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El contenido de fósforo también se elige de forma ventajosa con el fin de que la proporción molar del fósforo con respecto al molibdeno esté comprendida entre 0,1:1,0 y 0,8:1,0 y de manera muy preferente entre 0,2:1,0 y 0,6:1,0.

65

5 Cuando dicho catalizador contiene boro, el contenido de boro en dicho catalizador óxido está comprendido de preferencia entre un 0,2 y un 8 % en peso de  $B_2O_3$ , de manera más preferente entre un 0,5 y un 5 % en peso de  $B_2O_3$ , de manera muy preferente entre un 1 y un 4 % en peso de  $B_2O_3$ . El contenido de boro también se elige de forma ventajosa con el fin de que la proporción molar del boro con respecto al molibdeno esté comprendida entre 0,1:1,0 y 0,8:1,0 y de manera muy preferente entre 0,2:1,0 y 0,6:1,0.

10 Cuando dicho catalizador contiene silicio, el contenido de silicio en dicho catalizador óxido está comprendido de preferencia entre un 0,5 y un 30 % en peso de  $SiO_2$ , de manera más preferente entre un 3 y un 10 % en peso de  $SiO_2$ .

15 Cuando dicho catalizador contiene flúor, el contenido de flúor en dicho catalizador óxido está comprendido de preferencia entre un 0,5 y un 5 % en peso, de manera más preferente entre un 1 y un 3 % en peso. El catalizador utilizado en el método de acuerdo con la invención comprende un soporte que comprende y que está constituido de preferencia por una alúmina mesoporosa amorfa, dicha alúmina siendo preparada de acuerdo con la invención. El soporte del catalizador utilizado en la presente invención comprende y está constituido de preferencia por una alúmina mesoporosa amorfa que presenta una conectividad (Z) comprendida entre 2,7 y 10, de manera preferente comprendida entre 2,8 y 10, de manera muy preferente comprendida entre 3 y 9, de manera más preferente comprendida entre 3 y 8 y de manera incluso más preferente comprendida entre 3 y 7.

20 La alúmina utilizada como soporte en el catalizador utilizado de acuerdo con la presente invención es una alúmina mesoporosa con una mesoporosidad controlada que presenta una buena estabilidad térmica y química, que tiene una distribución de tamaño de los mesoporos centrada, uniforme y controlada.

25 Dicha alúmina y el soporte que comprende dicha alúmina presentan una superficie específica y una distribución porosa calibradas y adecuada para su utilización en un método de hidrot ratamiento de al menos un corte de gasóleo.

30 Dicha alúmina utilizada como soporte en el catalizador utilizado en el método de acuerdo con la presente invención y al soporte del catalizador presentan de forma ventajosa una distribución porosa específica.

De preferencia, la alúmina mesoporosa está desprovista de microporos.

De preferencia, el soporte mesoporoso que comprende dicha alúmina está desprovisto de microporos.

35 De preferencia, dicha alúmina y dicho soporte que comprende dicha alúmina presentan la siguiente distribución porosa, medida por porosimetría de mercurio:

- 40 - el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 2 Y 6 nm, con respecto al volumen poroso total, está comprendido entre un 1 y un 25 %,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño superior a 6 nm e inferior a 15 nm representa entre un 60 y un 95 % del volumen poroso total,
- 45 - el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 15 y 50 nm representa de un 0 a un 8 % del volumen poroso total y,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 50 y 7000 nm que corresponde al volumen macroporoso representa de un 0 a un 5 %, de preferencia de un 0 a un 2 % del volumen poroso total.

50 El diámetro medio de los mesoporos ( $D_p$  en nm) medido por porosimetría de mercurio de dicha alúmina y de dichos soporte, determinado en volumen, está comprendido de forma ventajosa entre 7 y 12,5 nm.

55 De preferencia, el volumen poroso total de dicha alúmina y de dicho soporte medido por porosimetría de mercurio está comprendido entre 0,5 y 0,85 ml/g.

De preferencia, el volumen de los mesoporos de dicha alúmina y de dicho soporte, medido por porosimetría de mercurio, está comprendido entre 0,5 y 0,8 ml/g, de preferencia, entre 0,55 y 0,75 y de manera muy preferente, entre 0,60 y 0,75 ml/g.

60 De preferencia, el volumen de los macroporos de dicha alúmina y de dicho soporte, medido por porosimetría de mercurio, está comprendido entre 0 y 0,04 ml/g, de preferencia entre 0 y 0,02 ml/g.

65 De preferencia, la alúmina y dicho soporte presentan de forma ventajosa una superficie específica superior a 180  $m^2/g$ , de preferencia superior a 220  $m^2/g$ .



De preferencia, la alúmina utilizada en la invención y dicho soporte que comprende dicha alúmina son no mesoestructurados.

5 Dicha alúmina utilizada como soporte del catalizador utilizado en el método de acuerdo con la presente invención se prepara de acuerdo con el método de preparación que comprende al menos las siguientes etapas:

- 10 a) al menos una primera etapa de precipitación de alúmina, en medio de reacción acuoso, de al menos un precursor básico elegido entre aluminato de sodio, aluminato de potasio, amoníaco, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y de al menos un precursor ácido elegido entre sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y ácido nítrico, en la que al menos uno de los precursores básico o ácido comprende aluminio, el caudal relativo de los precursores ácido y básico se elige con el fin de obtener un pH del medio de reacción comprendido entre 8,5 y 10,5 y el caudal del o de los precursores ácido y básico que contienen aluminio se regula con el fin de obtener una tasa de avance de dicha primera etapa comprendida entre un 40 y un 100 %, tasa de avance que se define como la proporción de alúmina formada en equivalentes de  $Al_2O_3$  durante dicha primera etapa de precipitación con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de la o las etapas de precipitación, dicha primera etapa de precipitación funcionando a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C, y durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 30 minutos,
- 15 b) una etapa de tratamiento térmico de la suspensión calentada a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas que permite la obtención de un gel de alúmina,
- 20 c) una etapa de filtración de la suspensión obtenida al final de la etapa b) de tratamiento térmico, seguida por al menos una etapa de lavado del gel obtenido,
- 25 d) una etapa de secado del gel de alúmina obtenido al final de la etapa c) para obtener un polvo,
- e) una etapa de conformado del polvo obtenido al final de la etapa d) para obtener el material en bruto,
- f) una etapa de tratamiento térmico del material en bruto obtenido al final de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 500 y 1000 °C, en presencia o no de flujo de aire que contiene hasta un 60 % en volumen de agua.

30 De manera general, por « tasa de avance » de la n-ésima etapa de precipitación se hace referencia al porcentaje de alúmina formada en equivalentes de  $Al_2O_3$  en dicha n-ésima etapa, con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final del conjunto de las etapas de precipitación y más generalmente al final de las etapas de preparación del gel de alúmina.

35 En el caso en el que la tasa de avance de dicha etapa a) de precipitación sea de un 100 %, dicha etapa a) de precipitación permite generalmente la obtención de una suspensión de alúmina que tiene una concentración de  $Al_2O_3$  comprendida entre 20 y 100 g/l, de preferencia entre 20 y 80 g/l, de manera preferente entre 20 y 50 g/l.

40 Etapa a) de precipitación

La mezcla en el medio de reacción acuoso de al menos un precursor básico y de al menos un precursor ácido necesita ya sea, que al menos el precursor básico o el precursor ácido comprenda aluminio, ya sea que los dos precursores básico y ácido comprendan aluminio.

45 Los precursores básicos que comprenden aluminio son el aluminato de sodio y el aluminato de potasio. El precursor básico preferente es el aluminato de sodio.

Los precursores ácidos que comprenden aluminio son el sulfato de aluminio, el cloruro de aluminio y el nitrato de aluminio. El precursor ácido preferente es el sulfato de aluminio.

50 De preferencia, el o los precursor(es) básico(s) y ácido(s) se añaden en dicha primera etapa de precipitación a) en solución acuosa que contiene el o dichos precursores.

55 De preferencia, el o los precursor(es) básico(s) y ácido(s) se añaden en dicha primera etapa de precipitación a) en solución acuosa.

De preferencia, el medio de reacción acuoso es agua.

60 De preferencia, dicha etapa a) se realiza con agitación.

De preferencia, dicha etapa a) se realiza en ausencia de aditivo orgánico.

Los precursores ácido y básico, tanto si contienen aluminio o no, se mezclan, de preferencia en solución, el medio de reacción acuoso, en proporciones de que el pH de la suspensión resultante esté comprendido entre 8,5 y 10,5.

65

De acuerdo con la invención, el caudal relativo de los precursores ácido y básico que contienen aluminio o no, es lo que se elige con el fin de obtener un pH el medio de reacción comprendido entre 8,5 y 10,5.

5 En el caso preferente en el que los precursores básico y ácido son respectivamente aluminato de sodio y sulfato de aluminio, la proporción de masa de dicho recurso básico con respecto dicho precursor ácido está comprendida de forma ventajosa entre 1,6 y 2,05.

10 Para los otros precursores básico y ácido, tanto si contienen aluminio o no, las proporciones de masa de base/ácido se establecen con una curva de neutralización de la base por el ácido. El experto en la materia obtiene fácilmente una curva de este tipo.

De preferencia, dicha etapa a) de precipitación se realiza a un pH comprendido entre 8,5 y 10 y de manera muy preferente entre 8,7 y 9,9.

15 Los precursores ácido y básico también se mezclan en cantidades que permiten obtener una suspensión que contiene la cantidad de alúmina deseada, en función de la concentración final de alúmina a alcanzar. En particular, dicha etapa a) permite la obtención de un 40 a un 100 % en peso de alúmina en equivalentes de  $Al_2O_3$  con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de la o las etapas de precipitación y más generalmente al final de las etapas de preparación del gel de alúmina.

20 De acuerdo con la invención, el caudal del o de los precursores ácido y básico que contienen aluminio es lo que se regula con el fin de obtener una tasa de avance de la primera etapa comprendida entre un 40 y un 100 %.

25 De preferencia, la tasa de avance de dicha etapa de precipitación a) está comprendida entre un 40 y un 99 %, de preferencia entre un 45 y un 90 % y de manera preferente entre un 50 y un 85 %.

30 En el caso en el que la tasa de avance obtenida al final de la etapa a) de precipitación es inferior a un 100 %, es necesaria una segunda etapa de precipitación con el fin de aumentar la cantidad de alúmina formada. En este caso, la tasa de avance que se define como la proporción de alúmina formada en equivalentes de  $Al_2O_3$  durante dicha etapa a) de precipitación con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de las dos etapas de precipitación del método de preparación de acuerdo con la invención y más generalmente al final de las etapas de preparación del gel de alúmina.

35 Por lo tanto, en función de la concentración de alúmina pretendida al final de la o de las etapas de precipitación, de preferencia comprendida entre 20 y 100 g/l, se calculan las cantidades de aluminio debiéndose proporcionadas por los precursores ácido y/o básico y el caudal de los precursores se regula en función de la concentración de dichos precursores de aluminio añadidos, de la cantidad de agua añadida en el medio de reacción y de la tasa de avance necesaria para la o las etapas de precipitación.

40 Los caudales del o de los precursores ácido y/o básico que contienen aluminio dependen del tamaño del reactor utilizado y por lo tanto de la cantidad de agua añadida en el medio de reacción.

45 De preferencia, dicha etapa a) de precipitación se realiza a una temperatura comprendida entre 10 y 45 °C, de manera preferente entre 15 y 45 °C, de manera más preferente entre 20 y 45 °C y de manera muy preferente entre 20 y 40 °C.

50 Es importante que dicha etapa a) de precipitación funcione a baja temperatura. En el caso en el que dicho método de preparación de acuerdo con la invención comprende dos etapas de precipitación, la etapa a) de precipitación se realiza de forma ventajosa a una temperatura inferior a la temperatura de la segunda etapa de precipitación.

De preferencia, dicha etapa a) de precipitación se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 20 minutos, y de manera preferente de 5 a 15 minutos.

#### 55 Etapa b) de tratamiento térmico

De acuerdo con la invención, dicho método de preparación comprende una etapa b) de tratamiento térmico de la suspensión obtenida al final de la etapa a) de precipitación, dicha etapa de tratamiento térmico que funciona a una temperatura comprendida entre 60 y 200 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas, para obtener el gel de alúmina.

60 De preferencia, dicha etapa b) de tratamiento térmico es una etapa de maduración.

De preferencia, dicha etapa b) de tratamiento térmico funciona a una temperatura comprendida entre 65 y 150 °C, de preferencia entre 65 y 130 °C, de manera preferente entre 70 y 110 °C, de manera muy preferente entre 70 y 95 °C.

65

De preferencia, dicha etapa b) de tratamiento térmico se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 40 minutos y 5 horas, de preferencia entre 40 minutos y 3 horas y de manera preferente entre 45 minutos y 2 horas.

Segunda etapa de precipitación opcional

- 5 De acuerdo con un modo de realización preferente, en el caso en el que la tasa de avance obtenida al final de la etapa a) de precipitaciones inferior a un 100 %, dicho método de preparación comprende de preferencia, una segunda etapa de precipitación a') después de la primera etapa de precipitación.
- 10 Dicha segunda etapa de precipitación permite aumentar la proporción de alúmina producida.
- Dicha segunda etapa de precipitación a') se realiza de forma ventajosa entre dicha primera etapa de precipitación a) y la etapa b) de tratamiento térmico.
- 15 En el caso en el que se realiza una segunda etapa de precipitación, una etapa de calentamiento de la suspensión obtenida al final de la etapa a) de precipitación se realiza de forma ventajosa entre las dos etapas de precipitación a) y a').
- 20 De preferencia, dicha etapa de 40 dentro de la suspensión obtenida al final de la etapa a), realizada entre dicha etapa a) y la segunda etapa de precipitación a') funciona a una temperatura comprendida entre 20 y 90 °C, de preferencia entre 30 y 80 °C, de manera preferente entre 30 y 70 °C y de manera muy preferente entre 40 y 65 °C.
- De preferencia, dicha etapa de calentamiento se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 7 y 45 minutos y de preferencia entre 7 y 35 minutos.
- 25 Dicha etapa de calentamiento se realiza de forma ventajosa de acuerdo con todos los métodos de calentamiento conocidos por el experto en la materia.
- De acuerdo con dicho modo de realización preferente, dicho método de preparación comprende una segunda etapa de precipitación de la suspensión obtenida al final de la etapa de calentamiento, dicha segunda etapa funcionando, por adición en dicha suspensión, de al menos un precursor básico elegido entre aluminato de sodio, aluminato de potasio, amoniaco, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y de al menos un precursor ácido elegido entre sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y ácido nítrico, en la que al menos uno de los precursores básico o ácido comprende aluminio, el caudal relativo de los precursores ácido y básico se elige con el fin de obtener un pH del medio de reacción comprendido entre 8,5 y 10,5 y el caudal del o de los precursores ácido y básico que contienen aluminio se regula con el fin de obtener una tasa de avance de la segunda etapa comprendida entre un 0 y un 60 %, tasa de avance que se define como la proporción de alúmina formada en equivalentes de  $Al_2O_3$  durante dicha segunda etapa de precipitación con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de las dos etapas de precipitación, más generalmente al final de las etapas de preparación del gel de alúmina y de preferencia al final de la etapa a') del método de preparación de acuerdo con la invención, dicha etapa que funciona a una temperatura comprendida entre 40 y 90 °C, et durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 50 minutos.
- 30 Al igual que en la primera etapa de precipitación a), la adición en la suspensión calentada, de al menos un precursor básico y de al menos un precursor ácido necesita ya sea, que al menos el precursor básico o el precursor ácido comprenda aluminio, ya sea que los dos precursores básico y ácido comprendan aluminio.
- 35 Los precursores básicos que comprenden aluminio son el aluminato de sodio y el aluminato de potasio. El precursor básico preferente es el aluminato de sodio.
- 40 Los precursores ácidos que comprenden aluminio son sulfato de aluminio, cloruro de aluminio y nitrato de aluminio. El precursor ácido preferente es el sulfato de aluminio.
- 45 De preferencia, el o los precursor(es) básico(s) y ácido(s) se añaden en dicha segunda etapa de precipitación a') en solución acuosa.
- 50 De preferencia, dicha segunda etapa de precipitación se realiza con agitación.
- De preferencia, dicha segunda etapa se realiza en ausencia de aditivo orgánico.
- 55 Los precursores ácido y básico, tanto si contienen aluminio o no, se mezclan, de preferencia en solución, en el medio de reacción acuoso, en proporciones tales que el pH de la suspensión resultante esté comprendido entre 8,5 y 10,5.
- 60 Al igual que en la etapa a) de precipitación, el caudal relativo de los precursores ácido y básico que contienen aluminio o no, es el que se elige con el fin de obtener un pH del medio de reacción comprendido entre 8,5 y 10,5.
- 65

En el caso preferente en el que los precursores básico y ácido son respectivamente el aluminato de sodio y el sulfato de aluminio, la proporción de masa de dicho precursor básico con respecto a dicho precursor ácido está comprendida de forma ventajosa entre 1,6 y 2,05.

5 Para los otros precursores básico y ácido, tanto si contienen aluminio o no, las proporciones de masa de base/ácido se establecen mediante una curva de neutralización de la base por el ácido. El experto en la materia obtiene fácilmente una curva de ese tipo.

10 De preferencia, dicha segunda etapa de precipitación se realiza a un pH comprendido entre 8,5 y 10 y de manera preferente entre 8,7 y 9,9.

15 Los precursores ácido y básico también se mezclan en cantidades que permitan obtener una suspensión que contenga la cantidad deseada de alúmina, en función de la concentración final de alúmina a alcanzar. En particular, dicha segunda etapa de precipitación permite la obtención de un 0 a un 60 % en peso de alúmina en equivalentes de  $Al_2O_3$  con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de las dos etapas de precipitación.

20 Al igual que en la etapa a) de precipitación, el caudal del o de los precursores ácido y básico que contienen aluminio es el que se regula con el fin de obtener una tasa de avance de la segunda etapa comprendida entre un 0 Y un 60 %.

De preferencia, la tasa de avance de dicha etapa de precipitación a) está comprendida entre un 10 y un 55 % y de preferencia entre un 15 y un 55 %.

25 Por lo tanto, en función de la concentración de alúmina prevista al final de la o de las etapas de precipitación, de preferencia comprendida entre 20 y 100 g/l, se calculan las cantidades de aluminio debiendo ser proporcionadas por los precursores ácidos y/o básicos y el caudal de los precursores se regula en función de la concentración de dichos precursores de aluminio añadidos, de la cantidad de agua añadida en el medio de reacción y de la tasa de avance requerida para cada una de las etapas de precipitación.

30 Al igual que en la etapa a) de precipitación, los caudales del o de los precursores ácido y/o básico que contienen aluminio dependen del tamaño del reactor utilizado y por lo tanto de la cantidad de agua añadida en el medio de reacción.

35 A modo de ejemplo, si se trabaja en un reactor de 3 l y se tiene como objeto 1 l de suspensión de alúmina de concentración final de  $Al_2O_3$  de 50 g/l, la tasa de avance objeto es de un 50 % en equivalentes de  $Al_2O_3$  para la primera etapa de precipitación. Por lo tanto, un 50 % de la alúmina total se debe proporcionar durante la etapa a) de precipitación. Los precursores de alúminas son el aluminato de sodio a una concentración de 155 g/l de  $Al_2O_3$  y El sulfato de aluminio a una concentración de 102 g/l de  $Al_2O_3$ . El pH de precipitación de la primera etapa se fija en 9,5 y la segunda en 9. La cantidad de agua añadida en el reactor es de 622 ml.

40 Para la primera etapa a) de precipitación que se realiza a 30 °C y durante 8 minutos, el caudal de sulfato de aluminio debe ser de 10,5 ml/min y el caudal de aluminato de sodio es de 13,2 ml/min. La proporción de masa de aluminato de sodio con respecto a sulfato de aluminio es por lo tanto de 1,91.

45 Para la segunda etapa de precipitación, que se realiza a 70 °C, durante 30 minutos, el caudal de sulfato de aluminio debe ser de 2,9 ml/min y el caudal de aluminato de sodio es de 3,5 ml/min. La proporción de masa de aluminato de sodio con respecto a sulfato de aluminio es por lo tanto de 1,84.

50 De preferencia, la segunda etapa de precipitación se realiza a una temperatura comprendida entre 40 y 80 °C, de manera preferente entre 45 y 70 °C y de manera muy preferente entre 50 y 70 °C.

De preferencia, la segunda etapa de precipitación se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 45 minutos, y de manera preferente de 7 a 40 minutos.

55 La segunda etapa de precipitación permite generalmente la obtención de la suspensión de alúmina que tiene una concentración de  $Al_2O_3$  comprendida entre 20 y 100 g/l, de preferencia entre 20 y 80 g/l, de manera preferente entre 20 y 50 g/l.

60 En el caso en el que se realiza dicha segunda etapa de precipitación, dicho método de preparación comprende también de forma ventajosa una segunda etapa de calentamiento de la suspensión obtenida al final de dicha segunda etapa de precipitación a una temperatura comprendida entre 50 y 95 °C y de preferencia entre 60 y 90 °C.

De preferencia, dicha segunda etapa de calentamiento se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 7 y 45 minutos.

65

Dicha segunda etapa de calentamiento se realiza de forma ventajosa de acuerdo con todos los métodos de calentamiento conocidos por el experto en la materia.

5 Dicha segunda etapa de calentamiento permite aumentar la temperatura del medio de reacción antes de someter la suspensión obtenida en la etapa b) de tratamiento térmico.

#### Etapa c) de filtración

10 De acuerdo con la invención, el método de preparación de alúmina de acuerdo con la invención también comprende una etapa c) de filtración de la suspensión obtenida al final de la etapa b) de tratamiento térmico, seguida por al menos una etapa de lavado del gel obtenido. Dicha etapa de filtración se realiza de acuerdo con los métodos conocidos por el experto en la materia.

15 La capacidad de filtración de la suspensión obtenida al final de la etapa a) de precipitación o de las dos etapas de precipitación se mejora con la presencia de dicha etapa b) de tratamiento térmico final de la suspensión obtenida, dicha etapa de tratamiento térmico favoreciendo la productividad del método de preparación así como una extrapolación del método a nivel industrial.

20 Dicha etapa de filtración va seguida de forma ventajosa por al menos una etapa de lavado con agua y de preferencia de una a tres etapas de lavado, con una cantidad de agua igual a la cantidad de precipitado filtrado.

25 El encadenamiento de las etapas a) b) y c) y opcionalmente de la segunda etapa de precipitación, de la segunda etapa de calentamiento y de la etapa de filtración opcional, permite la obtención de un gel de alúmina específico que presenta un índice de dispersibilidad superior a un 70 %, un tamaño de cristalita comprendido entre 1 a 35 nm, así como un contenido de azufre comprendido entre un 0,001 % y un 2 % en peso y un contenido de sodio comprendido entre un 0,001 % y un 2 % en peso, siendo los porcentajes de peso expresados con respecto a la masa total de gel de alúmina.

30 El gel de alúmina obtenido de ese modo, también denominado boehmita, presenta un índice de dispersibilidad comprendido entre un 70 y un 100 %, de manera preferente entre un 80 y un 100 %, de manera muy preferente entre un 85 y un 100 % y de manera incluso más preferente entre un 90 y un 100 %.

35 De preferencia, el gel de alúmina obtenido de este modo presenta un tamaño de cristalitas comprendido entre 2 y 35 nm.

De preferencia, el gel de alúmina obtenido de este modo comprende un contenido de azufre comprendido entre un 0,001 % y un 1 % en peso, de manera preferente entre un 0,001 y un 0,40 % en peso, de manera muy preferente entre un 0,003 y un 0,33 % en peso, y de manera más preferente entre un 0,005 y un 0,25 % en peso.

40 De preferencia, el gel de alúmina obtenido de este modo comprende un contenido de sodio comprendido entre un 0,001 % y un 1 % en peso, de manera preferente entre un 0,001 y un 0,15 % en peso, de manera muy preferente entre un 0,0015 y un 0,10 % en peso, y entre un 0,002 y un 0,040 % en peso.

45 En particular, el gel de alúmina o la boehmita en forma de polvo de acuerdo con la invención está formado por cristalitas cuyo tamaño, obtenido con la fórmula de Scherrer en difracción de rayos X de acuerdo con las directrices cristalográficas (020) y (120) está comprendido respectivamente entre 2 y 20 nm y entre 2 y 35 nm.

50 De preferencia, el gel de alúmina de acuerdo con la invención presenta un tamaño de cristalitas de acuerdo con la directriz cristalográfica (020) comprendido entre 2 y 15 nm y un tamaño de cristalita de acuerdo con la directriz cristalográfica (120) comprendido entre 2 y 35 nm.

La difracción de rayos X sobre los geles de alúmina o boehmitas se realizó utilizando el método clásico de polvos por medio de un difractómetro.

55 La fórmula de Scherrer es una fórmula utilizada en difracción de rayos X sobre polvos o muestras de ensayo policristalinas que relaciona la longitud a media altura de los picos de distracción con el tamaño de las cristalitas. Se describe con detalle en la referencia: Appl. Cryst. (1978). 11, 102-113 Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. I. Langford y A. J. C. Wilson.

60 El gel de alúmina preparado de ese modo y que presenta una tasa de dispersibilidad elevada permite facilitar la etapa de conformado de dicho gel de acuerdo con todos los métodos conocidos por el experto en la materia y en particular mediante mezclado y extrusión, por granulación y con la técnica denominada oil drop de acuerdo con la terminología anglosajona.

65

Etapa d) de secado

De acuerdo con la invención, el gel de alúmina obtenido al final de la etapa c) de filtración, se seca en una etapa d) de secado para obtener un polvo.

5 Dicha etapa de secado se realiza de forma ventajosa a una temperatura comprendida entre 20 y 50 °C y durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 día y 3 semanas o mediante atomización.

10 En el caso en el que dicha etapa d) de secado se realiza a una temperatura comprendida entre 20 y 50 °C y durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 día y 3 semanas, dicha etapa d) de secado se puede realizar de forma ventajosa en horno cerrado y ventilado, de preferencia dicha etapa de secado se realiza a una temperatura comprendida entre 25 y 40 °C, et durante un periodo de tiempo comprendido entre 3 días y dos semanas.

15 En el caso en el que dicha etapa d) de secado se realice mediante atomización, la torta obtenida al final de la etapa de tratamiento térmico obscuramente seguida por una etapa de filtración se vuelve a poner en suspensión. Dicha suspensión se pulveriza a continuación en gotitas finas, en un recinto cilíndrico vertical en contacto con una corriente de aire caliente con el fin de evaporar el agua de acuerdo con el principio bien conocido por el experto en la materia. El polvo obtenido se prepara con el flujo de calor hasta un ciclón o un filtro demanda que separarán el aire del polvo. De preferencia, en el caso en el que dicha etapa d) de secado se realice mediante atomización, la atomización se realiza de acuerdo con el método de realización que se describen la publicación Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama, Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011.

Etapa e) de conformado

25 De acuerdo con la invención, el polvo obtenido al final de la etapa d) de secado se conforma en una etapa e) para obtener un material en bruto.

30 Por material en bruto se hace referencia al material conformado y que no se ha sometido a etapas de tratamiento térmico.

De preferencia, dicha etapa e) de conformado se realiza mediante mezclado y extrusión, mediante formación de pastillas, con el método de coagulación en gota (oil-drop), por granulación en bandeja giratoria o mediante cualquier otro método bien conocido por el experto en la materia.

35 De manera muy preferente, dicha etapa e) de conformado se realiza mediante mezclado y extrusión.

Etapa f de tratamiento térmico

40 De acuerdo con la invención, el material en bruto obtenido al final de la etapa e) de conformado se somete a continuación a una etapa f) de tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 500 y 1000 °C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 10 h, en presencia o no del flujo de aire que contiene hasta un 60 % en volumen de agua.

45 De preferencia, dicha etapa f) de tratamiento térmico se realiza a una temperatura comprendida entre 540 °C y 850 °C.

De preferencia, dicha etapa f) de tratamiento térmico se realiza durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 h y 10 h.

50 Dicha etapa f) de tratamiento térmico permite la transición de la boehmita hacia la alúmina final.

55 El método de preparación de la alúmina utilizada como soporte del catalizador usado en el método de acuerdo con la invención permite la obtención de una alúmina mesoporosa amorfa que presenta una conectividad superior a 2,7 y una mesoporosidad controlada, dicha alúmina presentando una buena estabilidad térmica y química, que tiene una distribución de tamaño de los mesoporos centrada, uniforme y controlada, y una superficie específica y un volumen poroso y en particular mesoporos calibrados y presenta la distribución porosa específica tal como se describe a continuación.

60 El catalizador utilizado el método de hidrotatamiento de acuerdo con la invención se obtiene a continuación de forma ventajosa por adición de los elementos que constituyen la fase activa.

65 El catalizador de acuerdo con la invención se puede preparar por medio de cualquier técnica conocida por el experto en la materia, y en particular por impregnación de los elementos de los grupos VIII y/o VIB sobre el soporte seleccionado. La adición de elemento dopante tal como fósforo se puede realizar al mismo tiempo que la adición de las sales metálicas. Esta impregnación se puede realizar por ejemplo de acuerdo con el método conocido por el experto en la materia bajo la terminología de impregnación en seco, en el que se introduce justamente la cantidad de

elementos deseados en forma de sales solubles en el disolvente elegido, por ejemplo agua desmineralizada, con el fin de rellenar también exactamente tanta porosidad del soporte como sea posible. La impregnación también se puede realizar en exceso si el experto en la materia lo considera necesario. El soporte rellenado de ese modo con la solución de acuerdo con uno u otro de los métodos mencionados anteriormente de preferencia se seca. Esta etapa va precedida preferentemente por una etapa de maduración en la que la duración será inferior a 72 horas y de preferencia estará comprendida entre 0 y 24 horas, de manera muy preferente entre 1 y 12 horas. La etapa de secado que sigue a continuación se realiza preferentemente con aire o en atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C, muy preferentemente comprendida entre 65 y 180 °C y de manera incluso más preferente entre 75 y 160 °C. Dicha etapa de secado va seguida opcionalmente por una etapa de calcinación, comprendidas generalmente entre 200 °C y 550 °C, de preferencia entre 300 °C y 500 °C. La calcinación se realiza entonces en presencia de aire o de un gas inerte.

En ciertos casos, puede ser ventajoso realizar la impregnación al menos en dos etapas. Cuando esta solución es preferente, siguen sido posibles las etapas de maduración y secado, incluso calcinación, intermedias.

Los precursores del(de los) metal(es) del grupo VIII se eligen de forma ventajosa entre los óxidos, citratos, oxalatos, carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos, aluminatos, molibdatos, tungstatos, nitrates, halogenuros, por ejemplo, cloruros, fluoruros, bromuros, acetatos, o cualquier mezcla de los compuestos que se mencionan en el presente documento. El hidroxicarbonato de níquel, el nitrato de cobalto o de níquel, el carbonato de cobalto o el hidróxido de cobalto o de níquel se utilizan de manera preferente.

Los precursores de molibdeno utilizados son bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de molibdeno, se pueden utilizar los óxidos y los hidróxidos, los ácidos molíbdicos y sus sales en particular las sales de amonio tales como molibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, ácido fosfomolíbdico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y sus sales, y opcionalmente ácido silicomolíbdico ( $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) y las sales correspondientes. Las fuentes de molibdeno también pueden ser cualquier heteropolicompuerto de tipo Keggin, Keggin incompleto, Keggin sustituido, Dawson, Anderson, Strandberg, por ejemplo. De preferencia se utiliza el trióxido de molibdeno y los heteropolianiones de tipo Strandberg, Keggin, Keggin incompleto o Keggin sustituido conocidos por el experto en la materia. Los precursores de tungsteno utilizados son bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de tungsteno, se pueden utilizar los óxidos y los hidróxidos, los ácidos túngsticos y sus sales en particular la sales de amonio tales como tungstato de amonio, metatungstato de amonio, ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) y sus sales, y opcionalmente el ácido silicotúngstico ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) sus sales. Las fuentes de tungsteno también pueden ser cualquier heteropolicompuerto de tipo Keggin, Keggin incompleto, Keggin sustituido, Dawson, por ejemplo. De preferencia se utilizan los óxidos y las sales de amonio tales como metatungstato de amonio o los heteropolianiones de tipo Keggin, Keggin incompleto o Keggin sustituido conocidos por el experto en la materia.

Un agente quelante de naturaleza orgánica se puede introducir de forma ventajosa en la solución o soluciones metálicas que se utilizan si el experto la maestría lo considera necesario.

Tanto si el catalizador se somete a una etapa de calcinación o no, se puede impregnar a continuación con uno o varios agentes orgánicos tomados solos o en mezcla en un disolvente de naturaleza orgánica o acuoso. En este caso, el experto en la materia se apoyará en la bibliografía abundante que existe.

Dicho catalizador obtenido de ese modo y utilizado en el método de acuerdo con la presente invención presenta de forma ventajosa la siguiente distribución porosa determinada por porosimetría de mercurio:

- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 2 y 6 nm, con respecto al volumen poroso total está comprendido entre un 1 y un 25 %,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaños superior a 6 nm e inferior a 15 nm representa entre un 60 y un 95 % del volumen poroso total,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 15 y 50 nm representa de un 0 a un 15 % del volumen poroso total y,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 50 Y 7000 nm que corresponde al volumen macroporoso representa de un 0 a un 5 % del volumen poroso total y está comprendido de preferencia entre un 0 y un 3 %.

Por último, el diámetro medio de los mesoporos de dicho catalizador determinado en volumen ( $D_p$  en nm) medido por porosimetría de mercurio está comprendido de forma ventajosa entre 8 y 14 nm.

El catalizador también presenta de forma ventajosa una superficie específica superior a 130 m<sup>2</sup>/g, de preferencia superior a 150 m<sup>2</sup>/g.

De preferencia, dicho catalizador también presenta un volumen poroso total medido por porosimetría de mercurio superior o igual a 0,35 ml/g, de preferencia superior o igual a 0,40 ml/g.

5 De preferencia, el catalizador utilizado en la presente invención presenta una conectividad (Z) comprendida entre 2,7 y 10, de manera preferente comprendida entre 2,8 y 10, de manera muy preferente comprendida entre 3 y 9, de manera más preferente comprendida entre 3 y 8 y de manera incluso más preferente comprendida entre 3 y 7.

10 El método de preparación del catalizador de acuerdo con la invención comprender de forma ventajosa al menos una etapa de sulfuración de modo que la fase activa del catalizador se presenta en forma de sulfuro en vista de la realización de dicho catalizador en un método de hidrotatamiento tal como se describe en la presente descripción. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por el experto en la materia y se puede realizar con cualquier método conocido por el experto en la materia. Dicha etapa de sulfuración se realiza mediante la puesta en contacto de dicho catalizador utilizado en el método de acuerdo con la invención con al menos un compuesto de azufre orgánico que se puede descomponer y generador de H<sub>2</sub>S o mediante la puesta en contacto directa de dicho catalizador con un flujo gaseoso de H<sub>2</sub>S, por ejemplo, diluido en hidrógeno. Dicho compuesto de azufre orgánico se elige de forma ventajosa entre disulfuros de alquilo tales como disulfuro de dimetilo (DMDS), sulfuros de alquilo tales como sulfuro de dimetilo, mercaptanos tal como n-butilmercaptano, compuestos de polisulfuros de tipo nonilpolisulfuro terciario tales como TPS-37 o TPS-54 comercializados por la compañía ARKEMA, o cualquier otro compuesto conocido por el experto en la materia que permite obtener una buena sulfuración del catalizador. Dicha etapa de sulfuración se puede realizar *in situ* (es decir, después de la carga del catalizador en la unidad de reacción del método de hidrotatamiento de acuerdo con la invención) o *ex situ* (es decir, antes de la carga del catalizador en la unidad de reacción del método de hidrotatamiento de acuerdo con la invención) a una temperatura comprendida entre 200 y 600 °C y más preferentemente entre 300 y 500 °C. Cuando la sulfuración se realiza de manera *ex situ*, será posible introducir un aditivo orgánico un disolvente o cualquier mezcla de los mismos. Esta alternativa se podrá realizar para una mejor actividad, es decir para facilitar la carga y la utilización del catalizador.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos que no presentan, en ningún caso, un carácter limitante.

### 30 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo): Preparación de un soporte de AL-1 (no adecuado) de acuerdo con el documento de patente US7790562.

35 En un primer tiempo se realiza la síntesis de un gel de alúmina no adecuado en que el ejemplo 1 se realiza de acuerdo con el método de preparación que se describe en el documento de patente US7790562. En particular, el método de preparación del gel de alúmina de acuerdo con el ejemplo 1 no comprende etapa de tratamiento térmico de la suspensión obtenida al final de las etapas de precipitación y por que la primera etapa de precipitación a) no produce una cantidad de aluminio superior a un 40 % en equivalentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de la segunda etapa de precipitación.

40 La síntesis se realiza en un reactor de 7 l y una suspensión final de 5 l en 2 etapas de precipitación. La cantidad de agua añadida en el reactor es de 3868 ml.

45 La concentración final de alúmina que se tiene como objeto es de 30 g/l.

Una primera etapa de co-precipitación de sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) y de aluminato de sodio NaAlOO se realiza a 30 °C y pH = 9,3 durante un periodo de tiempo de 8 minutos. Las concentraciones de los precursores de aluminio utilizadas son las siguientes: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) = a 102 g/l de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NaAlOO a 155 g/l de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La agitación es de 350 rpm a lo largo de toda la síntesis.

50 Una solución de sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) se añade de forma continua durante 8 minutos con un caudal de 19,6 ml/min a una solución de aluminato de sodio NaAlOO de acuerdo con una proporción de masa de base/ácido = 1,80 con el fin de ajustar el pH a un valor de 9,3. La temperatura del medio de reacción se mantiene a 30 °C.

55 Se obtiene una suspensión que contiene un precipitado de alúmina.

60 La concentración final de alúmina que se tiene como objeto es de 30 g/l, el caudal de los precursores de sulfato de aluminio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) y aluminato de sodio NaAlOO que contienen aluminio introducido en la primera etapa de precipitación son respectivamente de 19,6 ml/min y de 23,3 ml/min.

Estos caudales de precursores ácido y básico que contienen aluminio permiten obtener, al final de la primera etapa de precipitación, una tasa de avance de un 30 %.

65 La suspensión obtenida se somete a continuación a un aumento de temperatura de 30 a 57 °C.



5 A continuación se realiza una segunda etapa de co-precipitación de la suspensión obtenida por adición de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  a una concentración de 102 g/l de  $Al_2O_3$  y de aluminato de sodio  $NaAlOO$  a una concentración de 155 g/l de  $Al_2O_3$ . Por lo tanto se añade una solución de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  en modo continuo a la suspensión calentada obtenida al final de la primera etapa de precipitación durante 30 minutos con un caudal de 12,8 ml/min a una solución de aluminato de sodio  $NaAlOO$  de acuerdo con una proporción de masa de base/ácido = 1,68 con el fin de ajustar el pH a un valor de 8,7. La temperatura del medio de reacción en la segunda etapa se mantiene a 57 °C.

10 Se obtiene una suspensión que contiene un precipitado de alúmina.  
 La concentración final de alúmina que se tiene como objeto es de 30 g/l, el caudal de los precursores de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  y aluminato de sodio  $NaAlOO$  que contienen aluminio introducido en la segunda etapa de precipitación son respectivamente de 12,8 ml/min y 14,1 ml/min.

15 Estos caudales de precursores ácido y básico que contienen de aluminio permiten obtener, al final de la segunda etapa de precipitación, una tasa de avance de un 70 %.

La suspensión obtenida de ese modo no se somete a etapa de tratamiento térmico.

20 La suspensión obtenida se filtra a continuación por desplazamiento de agua sobre un instrumento de tipo Buchner sinterizado y el gel de alúmina obtenido se lava 3 veces con 5 l de agua destilada a 70 °C. El tiempo de filtración así como de los lavados es de 4 h.

Las características del gel de alúmina obtenido de ese modo se resumen en la tabla 1.

25 Tabla 1: Características del gel de alúmina obtenido de acuerdo con el ejemplo 1.

Índice de dispersibilidad $Ta = 10\%$ (%)	60
Tamaño (020) (nm)	2,9
Tamaño (120) (nm)	4,1
Sodio Na (ppm)	0,011
Azufre S (ppm)	0,057
Tiempo de filtración	4 h

El gel de alúmina se seca a continuación por atomización con una temperatura de entrada de 250 °C y de salida de 130 °C.

30 El gel de alúmina secado se introduce en una mezcladora de tipo Brabender. Se añade agua acidificada con ácido nítrico a una tasa de ácido total de un 3 %, expresada en peso con respecto a la masa de gel secado introducido en la mezcladora, en 5 minutos durante un mezclado a 20 vueltas/min. La mezcla con ácido continúa durante 15 minutos. A continuación se realiza una etapa de neutralización por adición de una solución amoniacal en la mezcladora, a una tasa de neutralización de un 50 %, expresada en peso de amoniaco con respecto a la cantidad de ácido nítrico introducido en la mezcladora para la etapa de acidificación. La mezcla continúa durante 3 minutos.

35 La pasta obtenida se extruye a continuación a través de una red de trilóbulos de 2 mm. Los extruídos obtenidos se secan a 100 °C durante una noche a continuación se calcina durante 2 h a 600 °C.

40 Las características de la alúmina formada se indican en la tabla 2:

Tabla 2: Características de la alúmina AL-1 obtenida de acuerdo con el ejemplo

	1.	AL-1
$S_{BET}(m^2/g)$		230
$V_{Des}^{O_2}(ml/g)$		0,91
VPT (Hg) (ml/g)		0,78
Vmacro (Hg) (ml/g)		0,01
Vmeso (Hg) (ml/g)		0,81

V (d < 6 nm) %		43
V (6 < d < 15 nm) %		55
V (15 < d < 50 nm) %		1
Z		2,5
Dp (Hg) (nm)		11,5

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención): preparación de los soportes AL-2 y AL-3 (adecuados).

5 En un primer tiempo se realiza la síntesis de dos soportes de alúmina AL-2 y AL-3 de acuerdo con un método de preparación de acuerdo con la invención en un reactor de 7 l y una suspensión final de 5 l en 3 etapas, dos etapas de precipitación seguidas por una etapa de maduración.

10 La concentración final de alúmina que se tiene como objeto es de 45 g/l. La cantidad de agua añadida en el reactor es de 3267 ml. La agitación es de 350 rpm a lo largo de toda la síntesis.

15 Una primera etapa de co-precipitación en agua, sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  y aluminato de sodio NaAlOO se realiza a 30 °C y pH = 9,5 durante un periodo de tiempo de 8 minutos. Las concentraciones de los precursores de aluminio utilizados son los siguientes:  $Al_2(SO_4)$  = a 102 g/l de  $Al_2O_3$  y NaAlOO a 155 g/l de  $Al_2O_3$ .

20 Una solución de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  se añade de forma continua durante 8 minutos con un caudal de 69,6 ml/min a una solución de aluminato de sodio NaAlOO con un caudal de 84,5 ml/min de acuerdo con una proporción de masa de base/ácido = 1,84 con el fin de ajustar el pH a un valor de 9,5. La temperatura del medio de reacción se mantiene a 30 °C.

Se obtiene una suspensión que contiene un precipitado de alúmina.

25 La concentración final de alúmina que se tiene como objeto es de 45 g/l, el caudal de los precursores de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  y aluminato de sodio NaAlOO que contienen aluminio introducido en la primera etapa de precipitación son respectivamente de 69,6 ml/min y 84,5 ml/min.

Estos caudales de precursores ácido y básico que contienen de aluminio permiten obtener, al final de la primera etapa de precipitación, una tasa de avance de un 72 %.

30 La suspensión obtenida se somete a continuación a un aumento de temperatura de 30 a 68 °C.

35 Una segunda etapa de co-precipitación de la suspensión obtenida se realiza a continuación por adición de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  a una concentración de 102 g/l de  $Al_2O_3$  y de aluminato de sodio NaAlOO a una concentración de 155 g/l de  $Al_2O_3$ . Por lo tanto se añade una solución de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  en modo continuo a la suspensión calentada obtenida al final de la primera etapa de precipitación durante 30 minutos con un caudal de 7,2 ml/min a una solución de aluminato de sodio NaAlOO de acuerdo con una proporción de masa de base/ácido = 1,86 con el fin de ajustar el pH a un valor de 9. La temperatura del medio de reacción en la segunda etapa se mantiene a 68 °C.

40 Se obtiene una suspensión que contiene un precipitado de alúmina.

45 La concentración final de alúmina que se tiene como objeto es de 45 g/l, el caudal de los precursores de sulfato de aluminio  $Al_2(SO_4)$  et aluminato de sodio NaAlOO y contiene aluminio introducido en la segunda etapa de precipitación son respectivamente de 7,2 ml/min y de 8,8 ml/min.

Estos caudales de precursores ácido y básico que contienen de aluminio permiten obtener, al final de la segunda etapa de precipitación, una tasa de avance de un 28 %.

50 La suspensión obtenida se somete a continuación a un aumento de temperatura de 68 a 90 °C.

La suspensión se somete a continuación a una etapa de tratamiento térmico en la que se mantiene a 90 °C durante 60 minutos.

55 La suspensión obtenida se filtra a continuación por desplazamiento de agua sobre un instrumento de tipo Buchner sinterizado y el gel de alúmina obtenido se lava 3 veces con 5 l de agua destilada. El tiempo de filtración así como de los lavados es de 3h.

Las características del gel de alúmina obtenido de ese modo se resumen en la tabla 3.

Tabla 3: Características del gel de alúmina obtenido de acuerdo con el ejemplo 2.

Índice de dispersibilidad Ta = 10 % (%)	100
Tamaño (020) (nm)	2,8
Tamaño (120) (nm)	3,5
Sodio Na (ppm)	0,074
Azufre S (ppm)	0,0364
Tiempo de filtración	3 h

5 De ese modo se obtiene un gel que presenta un índice de dispersibilidad de un 100 %.

El gel de alúmina obtenido se seca a continuación por atomización con una temperatura de entrada de 250 °C y de salida de 130 °C. El gel secado por atomización se denomina Gel n.º 1.

10 El gel de alúmina obtenido de acuerdo con el ejemplo 2 también se secó en un horno ventilado a 35 °C durante 4 días. El gel secado en horno se denomina Gel n.º 2.

Los geles de alúmina secados n.ºs 1 y 2 a continuación se introducen respectivamente en una mezcladora de tipo Brabender. Se añade agua acidificada con ácido nítrico a una tasa de ácido total de un 3 %, expresada en peso con respecto a la masa de gel secado introducido en la mezcladora, en 5 minutos, durante un mezclado a 20 vueltas/min. La mezcla con ácido continúa durante 15 minutos. A continuación se realiza una etapa de neutralización por adición de una solución amoniacal en la mezcladora, a una tasa de neutralización de un 50 %, expresada en peso de amoníaco con respecto a la cantidad de ácido nítrico introducido en la mezcladora para la etapa de acidificación. La mezcla continúa durante 3 minutos.

20 La pasta obtenida se extruye a continuación a través de una red de trilóbulos de 2 mm. Los extruídos obtenidos se secan a 100 °C durante una noche a continuación se calcina durante 2 h a 600 °C.

Las características de las alúminas AL-2 y AL-3 formadas se indican en la tabla 4:

25 Tabla 4: Características de las alúminas AL-2 y AL-3 obtenidas de acuerdo con el ejemplo 2.

	AL-2	AL-3
Tipo de secado	Atomización	35 °C
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	289	292
V <sub>Des</sub> <sup>o</sup> N <sub>2</sub> (ml/g)	0,83	0,84
VPT (Hg) (ml/g)	0,68	0,69
Vmacro (50-7000 nm) (Hg) (ml/g)	0,01 (2 %)	0,01 (2 %)
Vmeso (Hg) (ml/g)	0,71 (99 %)	0,73 (99 %)
V (d < 6 nm) %	3	2
V (6 < d < 15 nm) %	82	84
V (15 < d < 50 nm) %	6	5
Z	6,5	6
Dp a Vmeso/2 (nm) (Hg)	9,7	9,8

30 Ejemplo 3: preparación de los catalizadores C1 y C2 (no adecuados), a partir de la alúmina AL-1 y de los catalizadores C3 y C4 (adecuados) a partir, respectivamente, de los soportes de las alúminas AL-2, y AL-3.

Los catalizadores C1 y C2 se obtienen por impregnación en seco del soporte de alúmina AL-1 en forma de extruídos, preparado de acuerdo con el ejemplo 1, con una solución impregnación preparada por disolución en caliente de óxido de molibdeno e hidroxicarbonato de cobalto en una solución de ácido fosfórico en solución acuosa, siendo el volumen de dicha solución de impregnación estrictamente igual al volumen poroso de la masa de soporte de alúmina. Las concentraciones de precursores en la solución de impregnación se ajustan con el fin de depositar sobre el soporte de alúmina los contenidos ponderales de Mo, Co y P deseados. Después de la etapa de

impregnación en seco, los extruídos se dejan madurar en atmósfera saturada en agua durante 12 h, a continuación se secan durante una noche a 90 °C antes de ser calcinados a 450 °C durante 2 horas.

5 La composición final del catalizador C1 expresada en forma de óxidos y determinada por fluorescencia de rayos X entonces es la siguiente:  $\text{MoO}_3 = 20,4 \pm 0,2$  (% en peso),  $\text{CoO} = 3,6 \pm 0,1$  (% en peso) y  $\text{P}_2\text{O}_5 = 5,9 \pm 0,1$  (% en peso), lo que corresponde a  $\text{Co/Mo} = 0,34$  mol/mol y  $\text{P/Mo} = 0,59$  mol/mol.

10 La composición final del catalizador C2 expresada en forma de óxidos y determinada por fluorescencia de rayos X entonces es la siguiente:  $\text{MoO}_3 = 25,6 \pm 0,2$  (% en peso),  $\text{CoO} = 3,9 \pm 0,1$  (% en peso) y  $\text{P}_2\text{O}_5 = 2,8 \pm 0,1$  (% en peso), lo que corresponde a  $\text{Co/Mo} = 0,29$  mol/mol y  $\text{P/Mo} = 0,22$  mol/mol.

Para los catalizadores C1 y C2, el parámetro Z permanece aproximado al de la alúmina AL-1 respectivamente con 2,4 y 2,3.

15 El catalizador C3 se prepara de manera análoga a la del catalizador C1, pero a partir del soporte AL-2. Conserva un valor Z superior al del catalizador C1 con 6,4.

20 La composición final del catalizador C3 expresada en forma de óxidos y determinada por fluorescencia de rayos X entonces es la siguiente:  $\text{MoO}_3 = 20,1 \pm 0,2$  (% en peso),  $\text{CoO} = 3,4 \pm 0,1$  (% en peso) y  $\text{P}_2\text{O}_5 = 6,0 \pm 0,1$  (% en peso), lo que corresponde a  $\text{Co/Mo} = 0,33$  mol/mol y  $\text{P/Mo} = 0,60$  mol/mol.

El catalizador C4 se prepara de manera análoga a la del catalizador C1, pero a partir del soporte AL-3. También conserva un valor Z superior al del catalizador C2, con 6,1.

25 La composición final del catalizador C4 expresada en forma de óxidos entonces es la siguiente:  $\text{MoO}_3 = 25,1 \pm 0,2$  (% en peso),  $\text{CoO} = 3,6 \pm 0,1$  (% en peso) y  $\text{P}_2\text{O}_5 = 2,9 \pm 0,1$  (% en peso), lo que corresponde a  $\text{Co/Mo} = 0,28$  mol/mol y  $\text{P/Mo} = 0,23$  mol/mol.

30 Ejemplo 4: Evaluación de los rendimientos catalíticos de los catalizadores C1 y C2 (no adecuados y C3 y C4 (adecuados) en modelo de molécula de ensayo de hidrogenación de tolueno en ciclohexano bajo presión y en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ .

35 En las aplicaciones tales como hidrotreamiento en las que, para alcanzar los objetivos de azufre en vigor, es necesario desulfurar mayoritariamente los compuestos refractarios tales como 4,6 DMDBT, la función de hidrodeshidrogenación desempeña un papel crítico. Por lo tanto el ensayo de hidrogenación de tolueno se utilizó para conocer el interés de los catalizadores destinados al hidrotreamiento de las cargas de ese tipo.

40 Los catalizadores C1 a C4 que se han descrito anteriormente se sulfuran *in situ* en modo dinámico en un reactor tubular del hecho fijo atravesado por una unidad piloto de tipo Microcat (constructor: compañía Vinci), con los fluidos circulando de la parte superior a la parte inferior. Las mediciones de actividad de hidrogenación se realizan inmediatamente después de la sulfuración bajo presión y sin renovación de aire con la carga de hidrocarburos. Que sirvió para sulfurar los catalizadores.

45 La carga de sulfuración y de ensayo está formada por un 5,88 % de disulfuro de dimetilo (DMDS), un 20 % de tolueno y un 74,12 % de ciclohexano (en peso). El DMDS permite, por descomposición de metano y de  $\text{H}_2\text{S}$ , mantener el catalizador en su forma sulfurada.

50 La sulfuración se realiza a temperatura ambiente hasta 350 °C, con un gradiente de temperatura de 2 °C/min, una  $\text{VVH} = 4\text{h}^{-1}$  y  $\text{H}_2/\text{HC} = 450$  NI/I. El ensayo catalítico se realiza a 350 °C a  $\text{VVH} = 2\text{h}^{-1}$  y  $\text{H}_2/\text{HC}$  equivalente a la de la sulfuración, con análisis en línea sobre al menos 4 muestras/efluentes para determinar la composición.

De ese modo se miden las actividades catalíticas estabilizadas de volúmenes iguales de los catalizadores en la reacción de hidrogenación del tolueno.

55 Las condiciones detalladas de medición de actividad son las siguientes:

- Presión total: 6,0 MPa
- Presión de tolueno: 0,37 MPa
- Presión de ciclohexano: 1,42 MPa
- 60 - Presión de metano: 0,22 MPa
- Presión de hidrógeno: 3,68 MPa
- Presión de  $\text{H}_2\text{S}$ : 0,22 MPa

65 Se carga un volumen de catalizador igual 4 cm<sup>3</sup> (extruídos de longitud comprendida entre 2 y 4 mm) por pesada a través de la densidad del lecho catalítico.

La determinación de las concentraciones molares de tolueno no convertido (T) y de las concentraciones de productos de hidrogenación (metilciclohexano (MCC6), etilciclohexano (EtCC5) y dimetilciclohexanos (DMCC5)) permiten calcular una tasa de hidrogenación de tolueno  $X_{HYD}$  definida por

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

Al ser la reacción de hidrogenación del tolueno del orden 1 en las condiciones de ensayo usadas y con el reactor con un comportamiento de un reactor de pistón ideal, la actividad de hidrogenación  $A_{HYD}$  de los catalizadores se calcula aplicando la fórmula:

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

La tabla 5 que sigue a continuación permite comparar las actividades de hidrogenación relativas de los catalizadores C1 a C4 en función de la fase activa impregnada y del parámetro de conectividad Z.

Tabla 5: Actividad relativa con respecto al catalizador C1 (no adecuado) de hidrogenación del tolueno de los catalizadores C3 y C4 (adecuados) y el catalizador C2 (no adecuado)

Catalizador				A <sub>HYD</sub> relativa con respecto a C1 (%)
C1 (no adecuado)	20 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 2,4	AL-1	100
C3 (adecuado)	20 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 6,4	AL-2	122
C2 (no adecuado)	25 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 2,3	AL-1	118
C4 (adecuado)	25 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 6,1	AL-3	153

Los resultados que aparecen en la tabla 5 demuestran que los rendimientos catalíticos, en términos de actividad de hidrogenación, del catalizador C3 preparado de acuerdo con la invención a partir del soporte AL-2 y en el que el parámetro Z es por lo tanto de 6,4 son significativamente superiores a los del catalizador C1 no adecuado que se obtuvo a partir del soporte AL-1 y que por lo tanto presenta un parámetro Z de 2,4.

Este aumento de actividad de hidrogenación es particularmente ventajoso ya que permite en particular alcanzar un nivel de actividad cercano al del catalizador C2 no adecuado, pero solamente con un 20 % de MoO<sub>3</sub> contra un 25 % de MoO<sub>3</sub> con respecto al catalizador C2. Además, con este contenido de molibdeno, el catalizador C4 preparado de acuerdo con la invención a partir del soporte AL-3 produce una actividad de hidrogenación incluso más elevada.

En ausencia de limitación de difusión de la carga de reacción, con el ensayo realizándose en fase gaseosa, este resultado demuestra el interés de la impregnación de la fase metálica sobre un soporte con conectividad elevada. La calidad de la fase activa depositada parece mejorada.

Ejemplo 5: Evaluación de los rendimientos catalíticos de los catalizadores C1 y C2 (no adecuados) y de los catalizadores C3 y C4 (adecuados para hidrotreamiento de gasóleo de destilación directa)

En vista de su evaluación en hidrodesulfuración (HDS) de gasóleo, los catalizadores C1 a C4 se someten a una etapa de sulfuración *in situ* en un reactor de tipo lecho atravesado (30 cm<sup>3</sup> de catalizador en forma de extruidos mezclados con 10 cm<sup>3</sup> de SiC de granulometría 0,8 mm). La sulfuración se realiza a 30 bar (3 MPa), a VVH = 2 h<sup>-1</sup>, con una proporción (de caudal volumétrico) H<sub>2</sub>/HC entrada = 250 Std l/l. La carga de sulfuración (gasóleo como aditivo de un 2 % de DMDS Evolution® de la compañía Arkéma) se introduce en el reactor de con un caudal H<sub>2</sub> tan pronto como alcanza 150 °C. Después de una hora a 150 °C, la temperatura se eleva con un gradiente de 25 °C/hora hasta 220 °C, a continuación con un gradiente de 12 °C/obra hasta alcanzar una meseta de 350 °C, mantenida durante 12 horas.

Después de sulfuración, la temperatura se disminuye a 330 °C y la carga de ensayo se inyecta (sin DMDS). El ensayo catalítico se realiza a una presión total de 3 MPa, con hidrógeno perdido (sin reciclado), a WH = 2 h<sup>-1</sup>, con una proporción de volumen de H<sub>2</sub>/HC de entrada de 250 Std l/l (caudal de H<sub>2</sub> = 24 Std l.h<sup>-1</sup>, caudal de carga = 60 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), y a tres temperaturas diferentes, 330 °C a continuación 340 °C y 350 °C, observando entre cada punto una duración suficiente para que el contenido de azufre se estabilice.

Con el fin de poder evaluar los rendimientos de los catalizadores de HDS, y de liberarse de la presencia de H<sub>2</sub>S en los efluentes, el recipiente que contiene los efluentes se separa con nitrógeno a razón de 10 l.h<sup>-1</sup>.

El gasóleo utilizado en el presente documento se obtiene a partir de un gasóleo bruto árabe pesado. Contiene un 0,89 % en peso de azufre, 150 ppm en peso de nitrógeno, una densidad de 0,848 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura media ponderada (TMP), definida a partir de la temperatura a la que destila un 5 %, un 50 % y un 70 % del volumen de la carga de acuerdo con la siguiente fórmula:  $TMP = (T_5 + 2T_{50} + 4T_{95})/7$ , es de 324 °C.

Los rendimientos catalíticos de los catalizadores se proporcionan en la tabla 6. Se expresan en actividad relativa, poniendo que la del catalizador C1 es igual a 100 y teniendo en cuenta que son del orden aparente de 1,25 con respecto al azufre (se indica una actividad media calculada para los tres puntos de temperatura). Otra manera de cuantificar el aumento es aumentar la temperatura para la que el efluente contiene 50 ppm de azufre. De la misma manera, el catalizador C1 se coloca como base.

Tabla 6: Actividad relativa (a iso-volumen de catalizador) en HDS de gasóleo de destilación directa de los catalizadores C1 a C4

Catalizador				A <sub>HDS</sub> relativa con respecto a C1 (%)	T <sub>50ppm</sub>
C1 (no adecuado)	20 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 2,4	AL-1	100	Base
C3 (adecuado)	20 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 6,4	AL-2	105	Base - 2,3 °C
C2 (no adecuado)	25 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 2,3	AL-1	117	Base - 5,1 °C
C4 (adecuado)	25 % de MoO <sub>3</sub>	Z = 6,1	AL-3	127	Base - 6,9 °C
* una temperatura más baja indica un aumento de actividad					

Los resultados que aparecen en la tabla 6 demuestran el aumento de actividad importante obtenido con respecto al catalizador C3 preparado de acuerdo con el método de la invención impregnando un soporte que presenta un parámetro Z elevado (6,4) con respecto al catalizador C1 preparado con un soporte en el que el parámetro Z es bajo (2,4).

El efecto se confirma con contenido de metales más elevado (catalizador C2 de acuerdo con un método de la técnica anterior con respecto al catalizador C4 preparado de acuerdo con la invención).

De manera más global, los resultados obtenidos demuestran que el catalizador preparado de acuerdo con la invención permite reducir aproximadamente 2 °C la temperatura de funcionamiento de la unidad para un mismo contenido de azufre en el afluente con respecto a los catalizadores la técnica anterior. Este aumento también puede permitir al refinador tratar las cargas que podrían ser más refractarias y que no serían compatibles con las temperaturas de funcionamiento requeridas por los catalizadores de la técnica anterior, pero que llegan a serlo si se utilizan los catalizadores de acuerdo con la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Método de hidrotratamiento de al menos un corte de gasóleo que tiene una temperatura media ponderada (TMP) comprendida entre 240 °C y 350 °C, que funciona a una temperatura comprendida entre 250 °C y 400 °C, a una presión total comprendida entre 2 MPa y 10 MPa con una proporción de volumen de hidrógeno con respecto al volumen de carga de hidrocarburo comprendido entre 100 y 800 litros por litro y a una Velocidad Volumétrica Horaria (VVH) definida por la proporción del caudal volumétrico de carga de hidrocarburo líquido con respecto al volumen de catalizador cargado en el reactor comprendido entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, dicho método utilizando al menos un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica y un soporte que comprende una alúmina mesoporosa amorfa, dicho método comprendiendo al menos las siguientes etapas de preparación de dicha alúmina:
- a) al menos una primera etapa a) de precipitación de alúmina, en medio de reacción acuoso, de al menos un precursor básico elegido entre aluminato de sodio, aluminato de potasio, amoniaco, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y de al menos un precursor ácido elegido entre sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y ácido nítrico, en la que al menos uno de los precursores básico o ácido comprende aluminio, el caudal relativo de los precursores ácido y básico se elige con el fin de obtener un pH del medio de reacción comprendido entre 8,5 y 10,5 y el caudal del o de los precursores ácido y básico que contienen aluminio se regula con el fin de obtener una tasa de avance de la primera etapa comprendida entre un 40 y un 100 %, tasa de avance que se define como la proporción de alúmina formada en equivalentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante dicha etapa a) de precipitación con respecto a la cantidad total de alúmina formada al final de la o las etapas de precipitación, dicha etapa a) funcionando a una temperatura comprendida entre 10 y 50 °C, y durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 30 minutos,
  - b) una etapa de tratamiento térmico de la suspensión obtenida al final de la etapa a), a una temperatura comprendida entre 50 y 200 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 5 horas que permite la obtención de un gel de alúmina,
  - c) una etapa de filtración de la suspensión obtenida al final de la etapa b) de tratamiento térmico, seguida por al menos una etapa de lavado del gel obtenido,
  - d) una etapa de secado del gel de alúmina obtenido al final de la etapa c) para obtener un polvo,
  - e) una etapa de conformado del polvo obtenido al final de la etapa d) para obtener el material en bruto,
  - f) una etapa de tratamiento térmico del material en bruto obtenido al final de la etapa e) a una temperatura comprendida entre 500 y 1000 °C, en presencia o no de un flujo de aire que contiene hasta un 60 % en volumen de agua.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el corte de gasóleo utilizado se elige entre los cortes de gasóleo obtenidos a partir de la destilación directa sola o en mezcla con al menos un corte obtenido a partir de una unidad de coquefacción, o al menos un corte obtenido a partir de craqueo catalítico o incluso al menos un corte de gasóleo que proviene de otros métodos de conversión tales como hidrocraqueo suave o hidrotratamiento de los residuos.
3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el que los elementos del grupo VIII se eligen entre cobalto y níquel, tomados solos o en mezcla.
4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que los elementos del grupo VIB se eligen entre tungsteno y molibdeno, tomados solos o en mezcla.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que en el caso en el que el catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB en combinación con al menos un metal no noble del grupo VIII, el contenido de metal del grupo VIB está comprendido entre un 10 y un 35 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador, y el contenido del metal no noble del grupo VIII está comprendido entre un 1 y un 10 % en peso de óxido con respecto a la masa total de dicho catalizador.
6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el catalizador contiene al menos un elemento dopante elegido entre fósforo, boro, flúor o silicio, solos o en mezcla.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el contenido de fósforo en dicho catalizador está comprendido entre un 0,5 y un 15 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el soporte del catalizador comprende una alúmina mesoporosa amorfa que presenta una conectividad (Z) comprendida entre 3 y 7.
9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el catalizador presenta una conectividad (Z) comprendida entre 3 y 7.

10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 en el que el soporte del catalizador presenta la siguiente distribución porosa, medida por porosimetría de mercurio:

- 5 - el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 2 y 6 nm, con respecto al volumen poroso total, está comprendido entre un 1 y un 25 %,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaños superior a 6 nm e inferior a 15 nm representa entre un 60 y un 95 % del volumen poroso total,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 15 y 50 nm representa de un 0 a un 8 % del volumen poroso total y,
- 10 - el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 50 y 7000 nm que corresponde al volumen macroporoso representa de un 0 a un 5 %.

11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el que dicho soporte presenta un diámetro medio de los mesoporos medido por porosimetría de mercurio determinado en volumen comprendido entre 7 y 12,5 nm.

15 12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que dicho soporte presenta un volumen de los mesoporos medido por porosimetría de mercurio, comprendido entre 0,5 y 0,8 ml/g.

20 13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en el que dicho catalizador presenta la siguiente distribución porosa determinada por porosimetría de mercurio:

- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 2 y 6 nm, con respecto al volumen poroso total está comprendido entre un 1 y un 25 %,
- 25 - el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaños superior a 6 nm e inferior a 15 nm representa entre un 60 y un 95 % del volumen poroso total,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 15 y 50 nm representa de un 0 a un 15 % del volumen poroso total y,
- el porcentaje de volumen comprendido en los poros de tamaño comprendido entre 50 y 7000 nm que corresponde al volumen macroporoso representa de un 0 a un 5 % del volumen poroso total.
- 30

14. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 en el que dicho catalizador presenta un volumen poroso total medido por porosimetría de mercurio superior o igual a 0,35 ml/g.