

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 720**

51 Int. Cl.:
B01J 23/85 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **99105009 .7**
96 Fecha de presentación: **19.03.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **0948998**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.1999**

54 Título: **CATALIZADOR PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS DE ACEITES LIGEROS Y PREPARACIÓN DEL MISMO.**

30 Prioridad:
20.03.1998 CN 98100765

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2012

73 Titular/es:
**CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION
6A HUIXINGDONG STREET, CHAOYANG
DISTRICT
BEIJING 100029, CN y
RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM
PROCESSING, SINOPEC**

72 Inventor/es:
**Xia, Guofu;
Min, Enze;
Li, Mingfeng;
Tao, Zhiping;
Zhang, Runqiang;
Wang, Zhishan;
Zhu, Mei;
Shi, Yahua;
Nie, Hong;
Huang, Haitao;
Li, Jian y
Ran, Guopeng**

74 Agente/Representante:
Ponti Sales, Adelaida

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).

ES 2 376 720 T3

DESCRIPCIÓN

Catalizador para el hidrot ratamiento de destilados de aceites ligeros y preparaci3n del mismo.

[0001] Esta invenci3n se refiere a un catalizador de hidrot ratamiento que contiene 3xidos de molibdeno o wolframio y un procedimiento de preparaci3n del mismo, m3s particularmente, se refiere a un catalizador que contiene 3xidos de molibdeno y/o wolframio utilizado para hidrot ratar destilados de aceite ligero y un procedimiento de preparaci3n del mismo.

[0002] El contenido total de azufre, el contenido de mercaptano y el 3ndice de acidez de destilados de aceite ligero son 3ndices de calidad importantes. El contenido total de azufre de algunos destilados de aceite ligero como el de l3mparas de queroseno, queroseno para combustible de aviaci3n y gasolina de FCC est3 calificado o pr3cticamente calificado, solo el contenido de mercaptano y el 3ndice de acidez no lo est3n. La presencia de mercaptano hace que un producto de aceite no solo tenga un olor desagradable, sino tambi3n que se calidad y estabilidad disminuyan, y adem3s, el mercaptano por s3 solo es corrosivo. Por tanto, en el procesamiento del petr3leo, es necesario eliminar el mercaptano de los destilados de aceite ligero o convertirlo en el di3xido de azufre menos perjudicial.

[0003] Actualmente, el proceso de desodorizar3n de productos de aceite se puede clasificar a nivel industrial en los tres tipos indicados a continuaci3n:

1. Proceso de refinado electromec3nico base-3cido: En este proceso, hay algunas deficiencias por el alto consumo de 3cido y de base, la contaminaci3n ambiental de residuos de 3cido y de base, la corrosi3n en el aparato y la poca estabilidad del color del producto;

2. Desodorizar3n por oxidaci3n: Este proceso se denomina proceso MEROX, en el que un catalizador de cobalto de ftalocianina sulfurado y un activador se utilizan para oxidar el mercaptano en di3xido de azufre, pero el producto resultante tiene que lavarse con agua, deshidratarse con sal y despu3s decolorarse con arcilla. Aunque estas operaciones se realizan en condiciones atmosf3ricas particulares, todav3a se produce contaminaci3n procedente de los residuos de sales y arcilla, hay una fuerte limitaci3n en el nivel de 3cido de las materias primas, por lo que la adaptabilidad de este proceso a las materias primas no es adecuada.

3. Proceso de hidrot refinado: Normalmente se utilizan en este proceso catalizadores y aparatos de hidrot refinado conocidos. El proceso tiene las ventajas de tener una alta flexibilidad y de otorgar estabilidad y fiabilidad a la calidad del producto. Sin embargo, tambi3n tiene algunos defectos relacionados con una inversi3n y un coste elevados en su operaci3n.

[0004] En los procesos de hidrot refinamiento, los catalizadores de hidrogenaci3n utilizados juegan un papel importante en la hidrogenaci3n. En primer lugar, el coste del catalizador tiene consecuencias directas en el coste de funcionamiento de todo el proceso de hidrogenaci3n. Por tanto, el catalizador con una mayor actividad para hidrot demercaptanizaci3n y desacidificaci3n con menores costes se deber3a utilizar durante el tratamiento de fracciones intermedias calificadas o casi calificadas en las que solo es necesario eliminar el mercaptano y las sustancias 3cidas. Adem3s, para reducir la inversi3n y los costes de funcionamiento del proceso de hidrot refinado, la actividad a baja temperatura (150~200 3C) del catalizador tiene una importancia vital, porque un catalizador con una actividad superior a baja temperatura no solo puede reducir el consume de energ3a en el proceso de hidrot refinado, sino tambi3n ejercer un efecto inmediato en el propio proceso tecnol3gico. Por ejemplo, el primer queroseno complementario (i. e. una material prima de reacci3n utilizada en la presente invenci3n) est3 generalmente a aproximadamente 160~180 3C de temperatura, mientras que solo es destilada desde una unidad de destilaci3n t3rmica; cuando la reacci3n de hidrot refinado se realiza a una temperatura inferior a 200 3C para eliminar el mercaptano, esta material prima se puede calendar a la temperatura de reacci3n haci3ndola pasar por solo un intercambiador de calor, y se puede utilizar vapor de presi3n media (15 kg/cm²) como medio de calentamiento, o incluso la material prima puede suministrarse directamente dentro del aparato de hidrot demercaptanizaci3n sin ning3n intercambiador de calor. Cuando la temperatura de reacci3n del proceso de hidrot refinamiento es igual o superior a 2403C, el vapor con mayor presi3n (hasta 35 kg/cm²) se debe utilizar como medio intercambiado de calor para que la materia prima pueda calentarse a la temperatura de reacci3n requerida.

[0005] CN 85 104 438 B describe un catalizador que contiene wolframio y n3quel soportado en una 3lmina fluorada para hidrot refinar fracciones de aceite, en el que dicho catalizador se prepara mediante los siguientes pasos: alcoxialuminio o alquil-aluminio se hidroliza para obtener bohemitita con una pureza superior al 65 % en peso, que a continuaci3n es calcinado a 500-700 3C para obtener γ -3lmina, y es impregnado con un compuesto de fl3or para obtener 3lmina con fl3or, despu3s los 3xidos de wolframio y n3quel don soportador homog3neamente en el 3lmina que contiene fl3or mediante una t3cnica de coimpregnaci3n para obtener el catalizador que tiene una composici3n de 1-5% en peso de 3xido de n3quel, 12-35% en peso de 3xido de wolframio y 1-9% en peso de fl3or. El contenido en metal del catalizador es tan alto que el coste tambi3n es relativamente alto. El catalizador resulta adecuado para hidrot refinar fracciones de aceite, principalmente para su desulfuraci3n y desnitrogenaci3n, pero el tratamiento de presulfuraci3n del catalizador es necesario antes del uso.

- 5 [0006] En NC1.085.934 A, se describe un catalizador para hidrorefinar cera de petróleo, en el que el catalizador comprende óxido de magnesio, óxido de níquel, óxido de wolframio y alúmina, con una composición de 0,1-1,9% en peso de óxido de magnesio, 2,5-6,0 % en peso de óxido de níquel, y 24,0-34,0% en peso de óxido de wolframio. El catalizador es adecuado para hidrorefinar fracciones de petróleo más pesadas, particularmente fracciones de cera de petróleo. El catalizador tiene una actividad de hidrogenación relativamente alta, pero su contenido en metal es relativamente alto, y por tanto también su coste. El tratamiento de presulfurización del catalizador también es necesario antes del uso.
- 10 [0007] En CN 1,105,053A se describe un catalizador para hidrorefinar fracciones, en el que el catalizador comprende un portador que se hace mediante la calcinación de un precursor de alúmina en una atmósfera con mezcla de aire y vapor a temperatura alta, un promotor del flúor y los principios activos del níquel y el wolframio. Los contenidos de los distintos componentes son respectivamente 1-9% de flúor, 1-5% de óxido de níquel, 15-38% de óxido de wolframio y el equilibrio entre el portador en peso según el catalizador. El catalizador es adecuado para el proceso de hidrogenación de fracciones de aceite pesadas con mayor actividad de hidrogenación, pero su contenido en metal también es relativamente alto y el portador necesita ser calcinado en una atmósfera de aire y vapor mezclados a alta temperatura, por lo que el proceso de preparación es complicado, y por tanto el coste elevado. El tratamiento de presulfurización también es necesario antes del uso.
- 15 [0008] En CN 1.123.310A, se describe un catalizador que contiene -alúmina como portador y cobalto-molibdeno como principios activos para la hidrosulfuración de hidrocarburos, en el que dicho portador es modificado con óxido de zinc y es impregnado con una solución que contiene cobalto y molibdeno mediante un proceso de co-impregnación. La composición del catalizador contiene ZnO 1-15%, MoO₃ 5-18%, y CoO 1-10% en peso. El tratamiento de presulfurización del catalizador también es necesario antes del uso.
- 20 [0009] En, se dispone un catalizador por hidrosulfuración para hidrocarburos, en el que el catalizador incluye un y-alúmina que contiene óxido de titanio como portado y molibdeno, cobalto y níquel como principios activos. El contenido de óxido de titanio en el portador y-alúmina es 5-30% en peso. En el catalizador, el contenido de MoO₃ es 5-20% en peso, más preferiblemente 10-15% en peso, el contenido de CoO es 1-10% en peso, el contenido de Ni= es 2-10% en peso. El catalizador se puede utilizar para hidrosulfurar fracciones de petróleo con un rango de destilación de 80-200°C y un contenido de azufre de 1-300 ppm. Aunque la presulfuración del catalizador no es necesaria, es necesario reducir el catalizador a una temperatura de 230-300°C en una presión de hidrógeno de 50 Kg/cm² antes del uso.
- 25 [0010] En USP 4.880.524, se describe un proceso para hidrotratar materias primas de hidrocarburo, en el que el proceso de hidrotratamiento se realiza a una presión de 13,6-238 kg/cm² a 149-482 °C haciendo que entre en contacto la materia prima de hidrocarburo con un catalizador, en el que dicho catalizador tiene un área de superficie específica de al menos 300 m²/g, teniendo la porosidad un diámetro inferior a 70 Angstrom en al menos el 70% de la porosidad total. Dicho catalizador se prepara mediante un procedimiento específico. El catalizador comprende 1-6% en peso de níquel (1,27-7,62% en peso, basado en óxido de níquel), 8-22% en peso de molibdeno (12-35% en peso, basado en óxido de molibdeno), o 10-40% en peso de wolframio, basado en óxido de wolframio), o 8-40% en peso de la mezcla de molibdeno y wolframio. El contenido en metal del catalizador es relativamente alto y el proceso de preparación es más complicado.
- 30 [0011] En, se describe un catalizador para hidrotratar fracciones de aceite, en el que el catalizador contiene wolframio, níquel y cobalto soportados en un portador y-alúmina en cantidades de 10-30% en peso de wolframio, 1-7% en peso de níquel y 0,01-1% en peso de cobalto respectivamente, basado en óxidos. El catalizador se prepara mediante una técnica con una solución acuosa de compuestos de wolframio, níquel y cobalto. El tratamiento de presulfurización del catalizador es necesario, y también se presenta el mismo defecto de un contenido relativamente alto de metal en el catalizador.
- 35 [0012] describe un catalizador basado en un portador de silicio-alúmina para eliminar varios contaminantes metálicos y no metálicos, preferiblemente compuestos sulfurosos y nitrogenados procedentes de hidrocarburos con catalizadores hidrotratados que contienen molibdeno, níquel y cobalto soportados en silicio-alúmina.
- 40 [0013] Además, todos los catalizadores mencionados anteriormente tiene un inconveniente importante, es decir, que si actividad a baja temperatura es inferior.
- 45 [0014] El objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador de hidrotratamiento, que tiene un contenido en metal inferior, un coste inferior y una actividad a baja temperatura superior, para hidrotratar aceites ligeros, y un procedimiento de preparación del mismo.
- 50 [0015] En catalizadores de hidrotratamiento de la técnica anterior, como se ha mencionado anteriormente, los catalizadores generalmente tienen una actividad inferior a baja temperatura, y la mayoría de catalizadores tienen un alto contenido en metal y un coste elevado. Los inventores de la presente invención has descubierto de forma inesperada que mientras que el contenido en metal del catalizador disminuye, la actividad de desulfuración a baja temperatura puede aumentar significativamente introduciendo tres principios activos de níquel, cobalto y molibdeno y/o wolframio en el portador de alúmina del catalizador y ajustando las proporciones de los tres principios activos
- 55

entre sí. Especialmente, la actividad de desulfuración a baja temperatura se puede aumentar todavía más mediante un procedimiento específico para la preparación del catalizador.

5 [0016] El catalizador proporcionado según la presente invención contiene óxido de wolframio y/o óxido de molibdeno, óxido de níquel y óxido de cobalto soportados en el portador de alúmina, en cantidades respectivas de óxido de wolframio y/o óxido de molibdeno de 4% en peso hasta 10% en peso, óxido de níquel 1-5% en peso, óxido de cobalto 0,01-1% en peso, y la proporción del número de átomos total de níquel y cobalto con el número de átomos total de níquel, cobalto, wolframio y/o molibdeno es de 0,3-0,9.

10 [0017] El procedimiento de preparación del catalizador según la invención incluye que el portador de alúmina es impregnado con una solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/wolframio y un compuesto de níquel y una solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto, y el portador de alúmina impregnado con molibdeno y/o wolframio, níquel y cobalto es calcinado, en el que dicho proceso de impregnación del portador de alúmina con la solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto y dicho proceso de impregnación del portador de alúmina con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y compuesto de níquel se realizan por separado. Dicho proceso de impregnación del portador de alúmina con la solución acuosa del compuesto de cobalto se realiza después de que el portador de alúmina se haya impregnado con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y compuesto de níquel y es calcinada. Dicha calcinación del portador de alúmina impregnado con la solución acuosa de compuesto de cobalto se realiza a una temperatura de 50-300°C durante más de una hora.

20 [0018] En el catalizador según la invención, el contenido de óxido de níquel es preferiblemente de 2-4w % en peso. El contenido de óxido de cobalto es preferiblemente de 0,02-0,5%. El contenido de óxido de wolframio y/o óxido de molibdeno es preferiblemente de 4,5-99% en peso y dicha proporción de número de átomos total de níquel y cobalto con el número de átomos total de níquel, cobalto, wolframio y/o molibdeno es preferiblemente de 0,4-0,7.

25 [0019] El catalizador según la invención puede comprender además y preferiblemente un promotor. Dicho promotor puede ser uno o más compuestos seleccionados entre compuestos que contienen flúor, los óxidos de magnesio o los óxidos de fósforo, y el contenido de dicho promotor es de 0,1-8% en peso, preferiblemente de 0,2-5% en peso, basado en el elemento.

30 [0020] Dicho portador de alúmina es una alúmina utilizada habitualmente como portador de catalizadores de hidrogenación, preferiblemente γ -alúmina, η -alúmina o mezcla de los mismos. Más preferiblemente, el portador de alúmina es γ -alúmina o una alúmina compuesta esencialmente de γ -alúmina. [0021] Aunque el catalizador según la invención se puede presulfurizar antes del uso, es preferible que no se presulfurice. El catalizador en estado de oxidación se puede utilizar directamente para iniciar la operación.

35 [0022] El catalizador según la invención se puede preparar mediante una técnica de co-impregnación, es decir, que el portador de alúmina es co-impregnado con una solución acuosa de compuestos que contiene molibdeno y/o compuestos que contiene wolframio, compuestos que contiene níquel y compuestos que contiene cobalto, y después es calcinado para obtener el catalizador.

40 [0023] El procedimiento de preparación del catalizador según la invención incluye la impregnación del portador de alúmina con una solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/wolframio y un compuesto de níquel y una solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto, y la calcinación del portador de alúmina impregnado con molibdeno y/o wolframio, níquel y cobalto, en el que dicho proceso de impregnación del portador de alúmina con la solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto y dicho proceso de impregnación del portador de alúmina con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y compuesto de níquel se realizan por separado. Dicho proceso de impregnación del portador de alúmina con la solución acuosa del compuesto de cobalto se realiza después de que el portador de alúmina se haya impregnado con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y compuesto de níquel y es calcinada. Dicha calcinación del portador de alúmina impregnado con la solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto se realiza a una temperatura de 50-300°C durante más de una hora. La actividad a baja temperatura del catalizador se potenciará gracias a este procedimiento.

[0024] Detalladamente, el procedimiento de preparación preferido del catalizador de la presente invención comprende los siguientes pasos:

50 (1). Se da forma, se seca y después se calcina a 500-700° C un precursor de alúmina en presencia de aire o vapor durante 1-6 horas para obtener un portador de alúmina;

55 (2). El portador de alúmina resultante de la etapa (1) es impregnado con una solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y níquel, después se seca y se calcina. La cantidad de compuestos de molibdeno y/o níquel utilizada debe ser suficiente para dar un catalizador final con un 4% en peso hasta menos de 10% en peso, preferiblemente 4,5-9% en peso de óxido de wolframio y/o óxido de molibdeno, preferiblemente 2-4% en peso de óxido de níquel.

(3). El producto resultante de la etapa (2) es impregnado con una solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto, después es calcinada a 50-300°C preferiblemente a 150-250°C durante más de una hora, preferiblemente durante 2-4 horas, en el que la cantidad de compuesto de cobalto utilizado debe ser suficiente para proporcionar un catalizador final que comprende 0,01-1% en peso, preferiblemente 0,02-0,5% en peso de óxido de cobalto.

5 [0025] Dicho precursor de alúmina se selecciona entre varias alúminas hidratadas, como pseudo-bohemita, gibsitita y similares, que se pueden calcinar para formar γ -alúmina y/o η -alúmina. Dicho precursor de alúmina es preferiblemente pseudo-bohemita o una o más alúminas hidratadas hecho esencialmente de pseudo-bohemita.

10 [0026] Dicho secado y calcinación del portador de alúmina impregnado con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y níquel se realiza en condiciones convencionales. Por ejemplo, la temperatura de secado puede ser una temperatura normal de 200°C, la temperatura de calcinación puede ser de 400°C a 600°C, y el tiempo de secado puede ser de más de una hora, preferiblemente de 2 a 5 horas.

15 [0027] Un procedimiento de impregnación o saturación corriente se puede utilizar en dicha etapa de impregnación, pero es preferible el procedimiento de impregnación. Tras la impregnación con una solución acuosa que contiene un compuesto de cobalto, dicha calcinación se realiza preferiblemente a una temperatura de 150° a 250° C durante un tiempo de calcinación de 2-4 horas.

20 [0028] Dichos compuestos de wolframio y/o molibdeno se seleccionan de sus compuestos solubles al agua, preferiblemente wolframato de amonio, metawolframato de amonio y/o molibdato de amonio. Dichos compuestos de níquel se seleccionan de su nitrato soluble al agua, acetato, carbonato, carbonato básico, preferiblemente nitrato de níquel y/o acetato de níquel. Dichos compuestos de cobalto se seleccionan de su nitrato soluble al agua, acetato, carbonato, carbonato básico, preferiblemente nitrato de cobalto y/o acetato de cobalto.

25 [0029] El procedimiento de preparación del catalizador según la invención también puede incluir una etapa de impregnación de dicho portador de alúmina con una solución acuosa de uno o más compuestos que contiene magnesio, compuestos que contiene fósforo o compuestos que contienen flúor, en el que dicha impregnación se realiza antes que el portador de alúmina sea impregnado con la solución acuosa que contiene compuestos de molibdeno y/o wolframio y níquel; tras la impregnación, el portador resultante es secado y calcinado. Las condiciones para el secado y la calcinación son las mismas que las del secado y la calcinación tras la impregnación con molibdeno y/o wolframio. La cantidad de dichos compuestos de magnesio, fósforo y flúor y su solución acuosa utilizada debería ser suficiente para dar un catalizador final que comprende 0,1-8% en peso, preferiblemente 0,2-5% en peso de magnesio, fósforo y/o flúor, basado en el elemento.

30 [0030] Los compuestos de magnesio, fósforo y/o flúor pueden ser uno o más compuestos seleccionados de sus compuestos solubles al agua, en los que el compuesto de magnesio es preferiblemente nitrato de magnesio, el compuesto de flúor es preferiblemente fluoruro de amonio y/o ácido fluorhídrico, y el compuesto fosforoso es preferiblemente uno o más tipos de compuestos seleccionados entre ácido fosfórico, fosfato de amonio y fosfato de hidrógeno de amonio, dihidrógeno fosfato de amonio.

35 [0031] El catalizador proporcionado según la invención se puede utilizar para hidrefinar destilados de aceites ligeros como destilados de gasolina y fracciones de aceite intermedias, especialmente adecuado para la hidrodemercaptanización y desadificación de gasolina FCC con un rango de destilación de 35-210°C y fracciones de queroseno con un rango de destilación de 130-290 °C. Las condiciones de funcionamiento se pueden ajustar según las propiedades de la materia prima y los requisitos de calidad del producto en el siguiente rango: Temperatura de reacción de 149-315°C, velocidad espacial de 2-8h⁻¹, presión parcial de hidrógeno 0,3-2,0 MPa y H₂/ratio de volumen superior a 5. El hidrógeno utilizado en el hidrefinado debe ser hidrógeno industrial fresco (pureza del hidrógeno de 85-100%), hidrógeno liberado de procesos industriales (pureza del hidrógeno de 50-85%, e hidrógeno liberado de procesos de síntesis de amoníaco, etcétera. En resumen, no hay una limitación especial sobre la pureza del hidrógeno, solo si el contenido de oxígeno en el hidrógeno es \leq 5ppm, H₂S contenido \leq 2,0% en peso, de modo que la fuente de hidrógeno se aumenta mucho, y la eficiencia en el uso de hidrógeno puede aumentar. Dado que el catalizador según la presente invención tiene una excelente actividad a baja temperatura, resultan particularmente adecuados en la hidrodemercaptanización y desadificación mencionada anteriormente de gasolina FCC y fracciones de queroseno a una temperatura de reacción de 150-200°C.

40 [0032] El catalizador según la invención mantiene a una temperatura de reacción alta (superior a 200°C) su rendimiento de demercaptanización y desadificación de aceites ligeros al mismo nivel que el catalizador de hidrogenación con un contenido en metal superior de la técnica anterior, aunque su contenido en metal activo y los costes de producción se reducen significativamente.

45 [0033] Especialmente, resultad inesperado que, en comparación con el catalizador anterior con un contenido en metal superior, el catalizador según la presente invención tiene una actividad catalítica superior a una temperatura de reacción inferior (149-200°C).

50 [0034] Por ejemplo, cuando un catalizador proporcionado según la presente invención que comprende 0,05-0,25% en peso de óxido de cobalto, 2,05-3,51% en peso de óxido de níquel y 6,06-8,50% en peso de óxido de wolframio u

5 óxido de molibdeno se utiliza para la hidromercaptanización de un queroseno para aviación con un rango de destilación de 161-220°C, contenido de azufre de 2170 ppm, contenido de azufre de mercaptano de 128 ppm, índice de acidez de 0,039 mg KOH/g en las condiciones indicadas a continuación: Presión parcial de hidrógeno de 0,7 MPa, LSHV 4h-1, H₂/volumen de aceite de ratio 25, cuando la temperatura es de 180°C, el contenido de azufre de mercaptano en el producto de reacción disminuye a 8-16 ppm, el índice de acidez disminuye a cero, y el contenido de azufre total disminuye a 1977-1995 ppm;

10 Cuando la temperatura de reacción es de 200°C, el contenido de azufre de mercaptano disminuye a 6-15 ppm, el índice de acidez disminuye a cero, y el contenido de azufre total disminuye a 196-1980 ppm; cuando la temperatura de reacción está a 220°C, el contenido de azufre de mercaptano en el producto de reacción disminuye a 4-9 ppm; el índice de acidez disminuye a cero, y el contenido de azufre total disminuye a 1950-1968 ppm;

Los productos alcanzan los índices de calidad de combustible para aviación 3#, especialmente, cuando el catalizador preparado mediante un procedimiento de postimpregnación con cobalto tiene una actividad a baja temperatura mucho inferior, además, un catalizador preparado mediante postimpregnación con cobalto y al mismo tiempo conteniendo un promotor de magnesio, fósforo o flúor es el que tiene la mayor actividad.

15 [0035] Sin embargo, para un catalizador comercial que comprende 0,05% en peso de óxido de cobalto, 2,4% en peso de óxido de níquel, 20% en peso de óxido de wolframio, 0,8% en peso de magnesio promotor, y una relación del número de átomos de níquel y cobalto con el número de átomos total de níquel, cobalto y wolframio de 0,27, y un catalizador comercial que comprende 0,09% en peso de óxido de cobalto, 2,5% en peso de óxido de níquel, 22,6% en peso de óxido de wolframio, 1% en peso de magnesio promotor, y una relación del número de átomos de níquel y cobalto con el número de átomos total de níquel, cobalto y wolframio de 0,27, y la mayor actividad del catalizador descrita en CN 1.169.337A comprendiendo 6,5% en peso de óxido de níquel, 19,5% en peso de óxido de molibdeno, 0,49% en peso de potasio promotor una relación del número de átomos de níquel y cobalto con el número de átomos total de níquel, cobalto y wolframio de 0,26, cuando las otras condiciones de reacción son las mismas, cuando la reacción se realiza a una temperatura de 180°C, el contenido de azufre de mercaptano, el índice de acidez y el contenido de azufre total de los productos se realiza a una temperatura de 200°C, el contenido de azufre de mercaptano de los productos es de hasta 23-25 ppm, el contenido de azufre es de hasta 2020-v2023 ppm; todos los productos no pueden lograr los requisitos de calidad de combustible para aviación 3#. Cuando un catalizador de referencia de componentes duales comprendiendo 3,62% en peso de óxido de níquel, 8,53% en peso de óxido de wolframio, y una relación de átomo de níquel total con el níquel más el wolframio de 0,06 se utiliza en las mismas condiciones, cuando la reacción se realiza a una temperatura de 180°C, el contenido de azufre de mercaptano, el índice de acidez y el contenido de azufre del producto son respectivamente de hasta 38 ppm, 0,025 mg, KOH/g y 2100 ppm; cuando la reacción se realiza a una temperatura de 200°C, el contenido de azufre de mercaptano del producto es de hasta 28 ppm, el contenido de azufre es de hasta 2059 ppm; todos estos productos no pueden lograr los requisitos de calidad del combustible para aviación 3#.

35 [0036] La presente invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

[0037] Este ejemplo se utiliza para ilustrar la preparación del portador de catalizador proporcionado según la invención.

40 [0038] Una cantidad adecuada de promotor de extrusión y agua se añadieron a 5.000 g de polvo de hidróxido A (contenido sólido de 70% en peso, y contenido de pseudo-bohemita de 85% en peso), de Shandong Aluminum Plant), después se mezcló, y la mezcla resultante fue extruida en barras trolibulares con un diámetro circular limitado de 1,6 mm, después se secaron a 120°C durante 2 horas, y se calcinaron a 600°C durante 4 horas, la longitud de las barras resultantes se cortó 2-3 mm para obtener un portador Z1. El área de superficie específica y la porosidad de dicho portador Z1 se muestran la tabla 1. El área de superficie específica y la porosidad fueron medidas mediante un procedimiento BET de absorción de nitrógeno a baja temperatura (lo mismo a continuación).

45 Ejemplo 2

[0039] Este ejemplo se utiliza para ilustrar la preparación del portador de catalizador proporcionado según la invención.

50 [0040] 500 g de polvo de hidróxido de aluminio A (contenido sólido del 70% en peso, contenido de pseudo-bohemita del 85% en peso, de Shandong Aluminum Plant), como en el ejemplo 1 y 500 g de polvo de hidróxido de aluminio B (contenido sólido del 70% en peso, contenido de pseudo-bohemita del 70% en peso, de Catalyst Factory de Changling Refinery) se mezclaron de forma homogénea, y una cantidad adecuada de promotor de extrusión y agua se añadió a la mezcla, la mezcla resultante fue extrudida en barras trilobulares con un diámetro circular limitado de 1,6 mm, después se secaron a 120°C durante 2 horas, se calcinaron a 600°C durante 4 horas, la longitud de las barras resultante se cortó en 2-3 mm para obtener Z₂. El área de superficie específica y la porosidad del portador Z₂ se muestran la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo N.º	1	2	3	4	5
Portador N.º	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅
Tipo de promotor	/	/	Mg	F	P
Contenido del promotor, wt %	0	0	0.93	3.5	2.0
Área de superficie específica M ₂ /g	278	283	275	270	272
Porosidad, ml/g	0.40	0.45	0.38	0.37	0.38

Ejemplo 3-5

5 [0041] Los siguientes ejemplos se utilizan para ilustrar la preparación del portador de catalizador que contiene componentes promotores proporcionado según la invención.

[0042] Se añadió agua desionizada a 49,0 g de nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂·6H₂O) para preparar una solución de nitrato de magnesio acuoso de 325 ml, 500 g del portador Z₁ se impregnaron con la solución de nitrato de magnesio, después se secaron a 120° C durante 2 horas, se calcinaron a 550°C durante 4 horas, se obtuvo un portador Z₃.

10 [0043] utilizando los mismos procesos, 37,5 g de fluoruro de amonio (NH₄F) y 75 ml de ácido fosfórico (con una concentración de 85,6% en peso) e tomaron respectivamente, se añadió agua desionizada separadamente para preparar una solución de fluoruro de amonio de 325 ml y una solución de ácido fosfórico acuosa de 330 ml. Dos partes de 500 g del portador Z₁ se impregnaron separadamente con la solución de fluoruro de amonio preparada respectivamente y una solución de ácido fosfórico, después se secaron a 120° C durante 2 horas y se calcinaron a 550° C durante 4 horas para obtener el portador que contiene flúor Z₄ y el portador que contiene fósforo Z₅. El contenido del promotor (basado en el elemento) y el área de superficie específica y la porosidad de los portadores Z₃-Z₅ se muestran en la tabla 1. El contenido de fósforo, magnesio y flúor fue medido mediante un espectro de fluorescencia de rayos-X.

Ejemplo 6-12

20 [0044] Los catalizadores proporcionados según la invención y la preparación de los mismos.

(1). Una cantidad determinada de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] y molibdato de amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] o una solución de metawolframato de amonio (llamada solución AMT en una concentración de 77,6 g WO₃/100ml sol.) se mezclaron, después se añadió agua desionizada para preparar 96 ml de solución acuosa que contiene nitrato de níquel y molibdato de amonio o metawolframato de amonio. Cada 150 g de portadores Z₁ a Z₅ se impregnaron respectivamente con la solución preparada anteriormente durante 4 horas, después se secaron a 120°C durante 2 horas, y se calcinaron a 450°C durante 4 horas, respectivamente. Las cantidades de las diferentes sustancias utilizadas se muestran en la tabla 2

(2). Varias partes de una cantidad determinada de nitrato de cobalto se tomaron respectivamente, y se añadió a las mismas agua desionizada para preparar soluciones de nitrato de cobalto cada 94 ml, los productos resultantes de la etapa (1) se impregnaron separadamente con la solución de nitrato de cobalto, después se calcinaron a 180-230° C durante 3 horas respectivamente, y se obtuvieron los catalizadores C₁-C₇ proporcionados según la invención. La cantidad de nitrato de cobalto utilizada, la temperatura de calcinación y el contenido de los diferentes componentes de los catalizadores C₁-C₇ se muestran en la tabla 2, en la que los contenidos de cobalto, níquel, molibdeno, wolframio, magnesio, flúor y fósforo se analizaron utilizando un espectro de fluorescencia de rayos X.

Tabla 2

Ejemplo N.º	6	7	8	9	10	11	12
Catalizador N.º	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
Portador N.º	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	Z ₇
Preparación del catalizador							
Cantidad de nitrato utilizado, g	15.60	13.25	15.90	17.80	16.50	16.60	23.40

ES 2 376 720 T3

Cantidad de molibdato de amonio utilizado, g			20.50				
Cantidad de solución AMT utilizada	16.40	13.50	13.00	16.70	16.50	18.70	
ml							
Cantidad de nitrato de cobalto utilizado, g	0.40	0.65	0.95	0.98	1.58	1.15	0.69
Temperatura de calcinación, °C	180	200	230	200	210	180	230
Análisis de los catalizadores							
CoO, wt%	0.05	0.10	0.15	0.16	0.25	0.18	0.10
NiO, wt%	2.40	2.05	3.25	2.79	2.50	2.57	3.51
WO ₃ , wt%	7.65	6.34		6.06	7.68	7.63	8.50
MoO ₃ , wt%			7.38				
Relación de átomos de Ni+Co/Ni+Co+W or Mo	0.50	0.51	0.46	0.60	0.53	0.53	0.56
Promotor							
Tipo				Mg	F	P	
Contenido, wt%				0.76	2.67	1.53	

Ejemplo comparativo 1

5 [0045] 18,80 ml de dicha solución AMT mencionada en los ejemplos 6-12 se añadió y después se mezcló con 24,25 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O], y se añadió agua desionizada para preparar 94 ml de solución que contiene nitrato de níquel y metawolframato de amonio. 150 g del portador Z1 fue impregnado con la solución preparada anteriormente durante 4 horas, después se secó a 120° C durante 4 horas y se calcinó a 450°C durante 4 horas, para obtener un catalizador de referencia numerado como C3. El catalizador C8 contenía 3,62% en peso de óxido de níquel, 8,53% en peso de óxido de wolframio y tenía una relación atómica de níquel con níquel más wolframio de 0,56.

10 Ejemplo 13

[0046] Los catalizadores proporcionados según la invención y la preparación de los mismos.

15 [0047] El catalizador fue preparado según la cantidad de las diferentes sustancias y procedimientos como en el ejemplo 9, excepto en que el portador de alúmina fue co-impregnado con 95 ml de solución acuosa mezclada que contenía nitrato de níquel y nitrato de cobalto y una solución AMT, después se calcinó a 450°C durante 4 horas, para obtener un catalizador numerado como C9. El catalizador C9 contenía 0,16% en peso de óxido de cobalto, 2,79% en peso de óxido de níquel, 6,06% en peso de óxido de wolframio, 0,76% en peso de y tenía una relación atómica de níquel y cobalto u níquel, cobalto más wolframio de 0,06.

Ejemplos 14-21

20 [0048] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y desacidificación de destilados de aceites ligeros.

25 [0049] El queroseno para aviación 1# con un rango de destilación de 161-220° C mostrado en la tabla 3 como materia prima se utilizó para evaluar las actividades de los catalizadores C1-C7 y C9 para la . La reacción se realizó en un aparato de hidrogenación de 100 ml. La carga del catalizador era de 50 ml, las condiciones de reacción se indican a continuación: Temperatura de reacción 180° C, hidrógeno parcial 0,7MPa, LHSV 4,0h-1, y relación H₂/volumen de aceite de 25. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la tabla 5. El contenido de azufre fue medido mediante un procedimiento microcoulométrico (SH/T 0253-9), el contenido de mercaptano fue determinado mediante un método potenciométrico, el índice de acidez fue medido mediante un método de SH/T 0163-92 y el croma fue medido mediante el método GB 6540-86 (el mismo a continuación).

ES 2 376 720 T3

Ejemplos comparativos 2-6

Tabla 3

Nombre de la materia prima	Queroseno para aviación 1#	Queroseno para aviación 2#	Queroseno para aviación 3#	Queroseno para aviación 4#
N.º aceite de material prima	1#	2#	3#	4#
D ²⁰ 4 g/cm ³	0.7916	0.7864	0.7818	0.7990
Contenido de azufre, ppm	2170	1470	1490	250
contenido de azufre de mercaptano ppm	128	105	114	37
índice de acidez mg KOH/g	0.039	0.031	0.031	0.029
Croma, No.	19	20	22	18
Rango de destilación, °C				
Inicial b.p.	161	162	162	147
10%	173	171	171	163
50%	186	184	185	187
90%	207	209	211	225
Punto final	220	228	220	242

Tabla 5

Ejemplo N.º	14	15	16	17	18	19	20	21
Catalizador N.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	13	12	12	9	8	9	13	16
Contenido de azufre total del producto, ppm	1985	1978	1979	1977	1978	1981	1990	1995
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
Croma, N.º	27	27	27	27	27	27	27	27

5

[0050] Los siguientes ejemplos comparativos muestran las actividades de los catalizadores existentes para la hidrodemercaptanización y la de destilados de aceites ligeros, el contenido de metal de estos catalizadores fue mucho superior que el de los catalizadores proporcionados según la presente invención.

10

[0051] La actividad del catalizador fue evaluada según los procesos de los ejemplos 14-21, excepto en que los catalizadores utilizados fueron el catalizador de referencia C8, un catalizador comercial CH-17 (disponible en Catalysts factory de Changling Refinery), un catalizador comercial CH-18 (disponible en Catalysts factory de Changling Refinery), un catalizador D preparado mediante el ejemplo 7 de CN 1.169.337 A (que es el que tiene la mayor actividad de todos), y un catalizador desactivado CH-18 procedente de la unidad de prehidroreformación (dicho proceso de prehidroreformación se realice a una temperatura de reacción de 300°C y una presión de reacción

de 2 MPa. Los CH-17, CH-18, el catalizador D preparado según el ejemplo 7 de CN 1.169.337A y el catalizador desactivado CH-18 procedente de la unidad de hidrosulfuración están numerados respectivamente y secuencialmente como C10, C11, C12 y C13. Su composición, relación atómica, área de superficie específica y porosidad se muestran en la tabla 4, y las propiedades de sus productos se muestran en la tabla 6.

5

Tabla 4

Catalizador N.º	Superficie específica, m ² /g	Porosidad, ml/g	composición del metal wt%	Relación átomos Ni(Co) con Ni (Co),W(Mo)
C10	230	0,40	NiO:6.5 MO ₃ :19.5 K:0.49	0.39
C11	174	0,31	CoO:0.05 NiO:2.40 WO ₃ :20.0 Mg:0.80	0.27
C12	170	0,30	CoO:0.09 NiO:2.50 WO ₃ :22.6 Mg:1.0	0.26
C13	160	0,28	CoO:0.04 NiO:2.10 WO ₃ :19.5 Mg:0.53	0.26

Tabla 6

Ejemplo N.º	Comp. Exp.2	Comp. Exp.3	Comp. Exp.4	Comp. Exp.5	Comp. Exp.6
Catalizador N.º	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	38	31	29	28	35
Contenido de azufre total del producto, ppm	2100	2062	2048	2043	2068
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0.025	0.019	0.018	0.017	0.019
Croma, N.º	27	27	27	27	27

Ejemplos 22-29

10 [0052] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrosulfuración y de destilados de aceites ligeros.

[0053] Las actividades de hidrosulfuración y de los catalizadores C1-C7 y C9 fueron evaluadas según los procesos de los ejemplos 14-21, excepto en que la temperatura de reacción de 200°C. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la tabla 7.

15

Tabla 7

Ejemplo N.º	22	23	24	25	26	27	28	29
Catalizador N.º	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	10	10	11	6	6	6	11	15

Contenido de azufre total del producto, ppm	1965	1968	1970	1963	1964	1962	1973	1980
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
Croma, N.º	28	28	28	28	28	28	28	28

Ejemplos comparativos 7-11

5 [0054] Los siguientes ejemplos comparativos muestran las actividades de los catalizadores anteriores para la hidrodemercaptanización y la de destilados de aceites ligeros, el contenido de metal de estos catalizadores fue mucho superior que el de los catalizadores proporcionados según la presente invención.

[0055] Las actividades de los catalizadores fueron evaluadas según los procesos de los ejemplos 22-29, excepto en que los catalizadores utilizados fueron los catalizadores de referencia C8, C10, C11, C12 y C13. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo N.º	Comp. Exp.7	Comp. Exp.8	Comp. Exp.9	Comp. Exp.10	Comp. Exp.11
Catalizador N.º	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	28	25	24	23	25
Contenido de azufre total del producto, ppm	2059	2023	2020	2020	2020
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0	0	0
Croma, N.	27	27	27	27	27

10 Ejemplos 30-37

[0056] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

15 [0057] Las actividades de hidrodemercaptanización y de los catalizadores C1-C7 y C9 fueron evaluadas según los procesos de los ejemplos 14-21, excepto en que la temperatura de reacción era de 220°C. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la tabla 9.

Tabla 9

Ejemplo N.º	30	31	32	33	34	35	36	37
Catalizador N.º	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₉
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	8	8	8	4	8	4	49	
Contenido de azufre total del producto, ppm	1959	1960	1961	1950	1950	1950	1957	1968
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0	0	0	0	0	0
Croma, N.	28	28	28	28	28	28	28	28

Ejemplos comparativos 12-16

[0058] Los siguientes ejemplos comparativos muestran las actividades de los catalizadores anteriores para la hidrodemercaptanización y la de destilados de aceites ligeros, el contenido de metal de estos catalizadores fue mucho superior que el de los catalizadores proporcionados según la presente invención.

5 [0059] Las actividades del catalizador fueron evaluadas según los procesos de los ejemplo 30-37, excepto en que los catalizadores utilizados fueron los catalizadores de referencia C8, C10, C11, C12, y C13. Las propiedades de los productos de reacción se muestran en la tabla 10.

[0060] Se puede apreciar en los resultados mostrados en las tablas 5-10 que:

10 (1) Cuando las reacciones se realizaron a 220°C con los catalizadores proporcionados según la presente invención, en los que el contenido en metal era mucho inferior que el de los catalizadores de referencia, y en las mismas condiciones de proceso, los contenidos de mercaptano y los índices de acidez de los productos eran comparables a los de los catalizadores de referencia, y los productos logran los requisitos de calidad del carburante 3# (los contenidos de azufre de mercaptano de los productos no eran superiores a 20 y los índices de acidez no eran superiores a 0,015 mg KOH/g, los contenidos de azufre totales no eran superiores a 2.000 ppm), el color de los productos mejoró de forma obvia. Pero en los catalizadores de referencia, los contenidos de azufre totales fueron ligeramente superiores.

20 (2). Cuando las reacciones se realizaron a 180200° C en las mismas condiciones que con los catalizadores proporcionados según la presente invención, los productos obtenidos lograron los requisitos de calidad del carburante 3# y el color de los productos también mejoró. Sus actividades de demercaptanización y actividades de fueron mayores que las de los catalizadores de referencia. Pero en los catalizadores de referencia, al menos uno del contenido de mercaptano, el índice de acidez y el contenido de azufre de los productos no alcanzó los requisitos de calidad para carburante 3#.

25 (3). Cuando la temperatura de reacción se rebajó, las actividades de demercaptanización de los catalizadores según la presente invención disminuyeron muy poco, pero en los catalizadores de referencia, las actividades de demercaptanización disminuyeron mucho más. Los resultados anteriores muestran que el catalizador provisto según la presente invención tiene una actividad a baja temperatura superior, hecho que no ocurre en ninguna técnica existente.

Tabla 10

Ejemplo N.º	Comp. Exp.12	Comp. Exp.13	Comp. Exp.14	Comp. Exp.15	Comp. Exp.16
Catalizador N.º	C8	C10	C11	C12	C13
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	13	9	8	8	9
Contenido de azufre total del producto, ppm	2033	2010	2008	2005	2020
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0	0	0
Croma, N.	27	28	28	28	27

30 Ejemplos 38-40

[0061] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

35 [0062] La actividad de hidrodemercaptanización y del catalizador C1 fue evaluada con el mismo aceite de materia prima según los procesos y condiciones del ejemplo 22, excepto en que las presiones de reacción y las proporciones de volumen H₂/aceite eran distintas. Las propiedades de los productos de reacción obtenidas con una relación de volumen H₂/aceite de 30 en diferentes presiones se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

Ejemplo N.º	38	39	40
Presión de reacción, MPa	0.3	0.7	0.15
Relación de volumen H ₂ /Aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	7	9	13
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0

Ejemplos 41-43

5 [0063] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

[0064] La actividad de hidrodemercaptanización y del catalizador C1 fue evaluada con las mismas materias primas según los procesos y condiciones del ejemplo 22, excepto en que las velocidades espaciales y las proporciones de volumen H₂/aceite eran distintas. Las propiedades de los productos de reacción obtenidas con una relación de volumen H₂/aceite de 30 en diferentes velocidades espaciales se muestran en la tabla 12.

10 Ejemplos 44-47

[0065] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

Tabla 12

Ejemplo N.º	41	42	43
LHSV, h-1	2	4	6
Relación de volumen H ₂ /Aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	7	9	8
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0

15 [0066] La actividad del catalizador C1 fue evaluada con las mismas materias primas según los procesos y condiciones del ejemplo 22, excepto en que las proporciones de volumen H₂/aceite eran distintas. Las propiedades de los productos de reacción obtenidos en diferentes relaciones de volumen de H₂/aceite se muestran en la tabla 13.

Tabla 13

Ejemplo N.º	44	45	46	47
Relación de volumen H ₁ /Aceite	5	10	15	20
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	17	15	13	11
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0.009	0.008	0	0

Ejemplos 48-50

[0067] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

- 5 [0068] La actividad del catalizador C1 fue evaluada con las mismas materias primas según los procesos y condiciones del ejemplo 22, excepto en que las fuentes de hidrógeno y las proporciones de volumen H₂/aceite eran distintas. Las propiedades de los productos de reacción obtenidas con una relación de volumen H₂/aceite de 30 en diferentes fuentes de hidrógeno se muestran en la tabla 14.

Tabla 14

Ejemplo N.º	48	49	50
Fuente de hidrógeno	H ₂ con un 0,5 % en peso de H ₂ S	H ₂ con un 1,5% en peso de H ₂ S	H ₂ con un 25 % en peso de N ₂
Relación H ₂ /Aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	8	9	9
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0

10 Ejemplos 51-52

[0069] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

- 15 [0070] La actividad del catalizador C1 fue evaluada según los procesos y las condiciones del ejemplo 22, a excepción de las diferentes temperaturas de reacción. Las propiedades de los productos de reacción obtenidos a diferentes temperaturas de reacción se muestran en la tabla 15.

[0071] Se puede apreciar en los resultados mostrados en las tablas 11-15 que:

- 20 (1). Al aplicar de los catalizadores de la presente invención, la reacción se realizó bajo diferentes condiciones de proceso, incluso en condiciones de hidrogenación muy moderadas (temperatura de reacción por debajo de 200°C, incluso por debajo de 160°C, y las proporciones de H₂/aceite no fueron superiores a 30), los contenidos de mercaptano y los índices de acidez de los productos de reacción alcanzaron todos los requisitos de calidad para el carburante 3#.

- 25 (2) A una temperatura de reacción inferior a 200°C, la actividad del catalizador provisto según la presente invención para la demercaptanización no cambió de forma notable con el cambio de temperatura. En referencia al resultado mostrado en las tablas 5-10, se puede apreciar que, a temperatura alta, los catalizadores de la técnica anterior de mostraron actividades catalíticas similares a las del catalizador de la presente invención, pero a una temperatura de reacción por debajo de 200°C, sus actividades para la hidrodemercaptanización y disminuyeron notablemente con el descenso de la temperatura, y los productos no lograron los requisitos de calidad del carburante 3#.

Tabla 15

Ejemplo N.º	51	52
Temperatura de reacción, °C	160	170
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	14	13
13 índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0

30

Ejemplos 53-55

[0072] Los siguientes ejemplos muestran la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de aceites ligeros.

5 [0073] La actividad del catalizador C1 fue evaluada según los procesos del ejemplos 22, excepto porque se utilizó queroseno para aviación 2#, 3# y 4# como aceite de materia prima con diferentes rangos de destilación de 162~228 °C, 162~220 °C y 147~ 242 °C, respectivamente como se muestra en la tabla 3, y también las condiciones de reacción fueron diferentes. Las condiciones de reacción y las propiedades de los productos de reacción se muestran en la tabla 16.

10 [0074] Se puede apreciar de los resultados mostrados en la tabla 16 que el catalizador provisto según la presente invención tiene una amplia flexibilidad a diferentes productos de aceite.

Tabla 16

Ejemplo N.º	53	54	55
Materia prima N.º	2#	3#	4#
Presión de reacción MPa	0.7	0.7	0.7
Temperatura de reacción °C	180	180	180
LHSV h ⁻¹	6,0	4,0	4,0
Relación de volumen H ₂ /Aceite	30	30	30
Contenido de azufre de mercaptano del producto, ppm	12	8	4
Índice de acidez del producto, mg KOH/g	0	0	0

Ejemplo 56

15 [0075] Los siguientes ejemplos muestran la estabilidad de la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y desacidificación de destilados de aceites ligeros.

20 [0076] La estabilidad de la actividad de hidromercaptanización y del catalizador C1 fue evaluada en un aparato de hidrogenación utilizando queroseno para aviación 1# con un rango de destilación de 161-220° C como materia prima. La carga del catalizador fue de 100 ml. Las condiciones de reacción fueron: Temperatura de reacción de 240 °C, presión parcial de hidrógeno de 0,7 MPa, LHSV 4,0 h⁻¹, y proporción de H₂/Aceite de 30. La variación del contenido de azufre de mercaptano y el índice de acidez del producto de reacción con el tiempo de reacción se muestran en la tabla 17. Las muestras fueron tomadas cuando se realizaba la reacción a 500th, 1000th y 2000th hr para analizar diferentes propiedades. Los resultados se muestran en la tabla 18. La prueba finalizó en el 2006 hr. El catalizador fue retirado del reactor con cuidado y dividido en tres partes de igual cantidad según las capas superiores, intermedias e inferiores del catalizador en el reactor. El catalizador de las capas superiores, intermedias e inferiores en una cantidad de 3 g cada una fue tomado respectivamente para el análisis del depósito de carbono en el catalizador mediante un carbono infrarrojo CS-344 y un medidor de determinación de azufre. Los resultados se muestran en la tabla 21.

Tabla 17

Tiempo de reacción, hr	Contenido de azufre de mercaptano del aceite anterior, ppm	Índice de acidez del aceite anterior, mg KOH/g
175	3	0
366	5	0
558	4	0
840	7	0
1034	6	0

ES 2 376 720 T3

1337	7	0
1673	7	0
1961	5	0
2006	5	0

Tabla 18

Producto	Estándar de calidad GB6537-94	Aceite de materia prima 1#		Tiempo de reacción hr	
			500	1000	2000
Croma, N.º	reportado	19	26	27	27
Índice de acidez, mg KOH/g	v0.015	0,039	0	0	0
Azufre total, wt%	v0,20	0,217	0,188	0,180	0,168
Contenido de azufre de mercaptano, ppm	v20	128	5	7	5
Ámbito de destilación	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
Test de corrosión Silver Strip, (50 °C, 4h), Grado	V1	0	0	0	0
Test de corrosión Copper strip, (100°C, 4h), Grado	V1	1a	1a	1a	1a
Ámbito de destilación, °C					
Inicial	reportado	161	160	160	159
10%	V205	173	173	172	172
50%	V232	186	186	187	186
90%	Reportado	207	205	205	204
Punto final	V300	220	220	221	220

Ejemplo 57

5 [0077] El siguiente ejemplo muestra la actividad del catalizador según la invención para la hidrodemercaptanización y de destilados de destilados de aceites ligeros.

10 [0078] La evaluación de la actividad se realizó con las mismas materias primas según los procesos del ejemplo 56, excepto en la temperatura de reacción de 180°C. La variación del contenido de azufre de mercaptano y el índice de acidez del producto de reacción con el tiempo de reacción se muestran en la tabla 19. Las muestras se tomaron mientras se realizaba en 500th, 1000th y 2000th hr para el análisis de diferentes propiedades. Los resultados se muestran en la tabla 20.

El análisis del depósito de carbono se realizó con el mismo procedimiento del ejemplo 55, y los resultados se muestran en la tabla 21.

5 [0079] Los resultados mostrados en las tablas 17-21 indican que el catalizador proporcionado según la invención no solo tiene una actividad excelente, sino también una estabilidad de la actividad muy buena, y las propiedades de todos los productos de reacción pueden satisfacer los requisitos de calidad del combustible para aviación 3#. Inesperadamente, la estabilidad de la actividad de demercaptanización a baja temperatura del catalizador según la invención también es muy alta, además, el análisis del depósito del catalizador provisto según la presente invención mostró que el depósito de carbono a baja temperatura era inferior que a alta temperatura, indicando que el catalizador proporcionado según la invención puede funcionar a baja temperatura en un tiempo de funcionamiento largo.

Tabla 19

Tiempo de reacción, hr	Contenido de azufre de mercaptano del aceite anterior, ppm	Índice de acidez del aceite anterior, mg KOH/g
128	12	0
246	13	0
300	11	0
508	12	0
705	11	0
1506	11	0
1750	11	0
2006	11	0

10

Tabla 20

Producto	Estándar de calidad GB6537-94	Aceite de materia prima 1#	500	1000	2000
Croma, N.º	reportado	19	26	27	27
Índice de acidez, mg KOH/g	v0.015	0,039	0	0	0
Azufre total, wt%	v0,20	0,217	0,185	0,183	0,175
Contenido de azufre de mercaptano, ppm	v20	128	13	11	11
Ámbito de destilación	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
Test de corrosión Silver Strip, (50 °C, 4h), Grado	V1	0	0	0	0
Test de corrosión Copper strip, (100°C, 4h), Grado	V1	1a	1a	1a	1a
Ámbito de destilación, °C					
Inicial	reportado	161	160	160	161

ES 2 376 720 T3

10%	V205	173	173	172	172
50%	V232	186	186	187	186
90%	Reportado	207	207	206	206
Punto final	V300	220	220	220	221

