

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 378**

51 Int. Cl.:
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 27/18 (2006.01)
C10G 45/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05796545 .1**
96 Fecha de presentación: **15.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1789182**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Método de obtención de catalizadores de hidrodesulfuración de elevada actividad**

30 Prioridad:
17.09.2004 US 943756

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2012

73 Titular/es:
**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:
BHAN, Opinder Kishan

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 383 378 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 obtención de catalizadores de hidrodesulfuración de elevada actividad

5 La invención se refiere a un catalizador y un proceso para la fabricación de un producto de hidrocarburo que presenta una baja concentración de azufre. La invención además se refiere a un catalizador de hidrodesulfuración de elevada actividad, un método para la preparación de dicha catalizador de hidrodesulfuración de elevada actividad, y a un proceso para la fabricación de un producto destilado diésel que presenta una concentración de azufre ultra-reducida que usa el catalizador de hidrodesulfuración de elevada actividad.

10 La normativa actual de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. se plantea como objetivo para el año 2006 un limitación de la concentración máxima de azufre en el diesel para carretera de 15 partes por millón (ppm). La Unión Europea limitará la concentración de azufre en el combustible diesel que comienza en el año 2005 a menos que 50 ppm. Otras organizaciones están a favor de requisitos aún más estrictos tan bajos como de 5 a 10 ppm de azufre en el diesel. Con la actual tecnología de hidrodesulfuración, la capacidad para producir dicho producto diesel con bajo contenido de azufre es un reto real, y existen esfuerzos actuales para desarrollar mejoras en la tecnología de hidrodesulfuración existente que permiten la hidrodesulfuración rentable de una materia prima de diesel que contiene azufre para dar lugar a un producto diesel de contenido de azufre ultra-reducido.

15 Típicamente, un proceso de hidrodesulfuración convencional empleado para reducir la concentración de compuestos de organoazufre presentes en la materia prima se lleva a cabo poniendo en contacto la materia prima con un catalizador de hidrotreatmento en presencia e hidrógeno y a una temperatura y presión elevadas. Un catalizador de hidrotreatmento típico contiene un grupo de 6 componentes de metal, tal como molibdeno, y un componente del grupo 9 o 10, tal como cobalto o níquel, sobre un soporte de óxido refractario.

20 Una patente reciente, la patente de EE.UU. N°. 3.669.904, describe un método para la preparación de un catalizador de hidrodesulfuración de aceite gaseoso preparado a partir de una mezcla de boehmita moderadamente calcinada y boehmita calcinada. El método descrito aborda determinadas desventajas y limitaciones con el uso de boehmita de calidad técnica a la hora de formar pellas sometidas a extrusión para su uso en la preparación de determinados catalizadores. Las pellas de gamma alúmina se preparan mezclando boehmita de calidad técnica moderadamente calcinada con boehmita de calidad técnica sin calcinar y un coadyuvante de extrusión seguido de conformación de una pella que se calcina.

25 La patente de EE.UU. N°. 3.853.789 describe un método para la preparación de una fracción sometida a extrusión de alúmina mecánicamente fuerte que se puede usar como vehículo de catalizador. La fracción sometida a extrusión se prepara por medio de medio de mezcla con proporciones específicas de agua de polvo de gamma alúmina que presenta un determinado tamaño de partícula y alúmina monohidratada (boehmita) que presenta un determinado tamaño de partícula para formar una pasta apta para extrusión a partir de la cual se forma la fracción sometida a extrusión. Se seca la fracción sometida a extrusión y posteriormente se trata con calor a temperaturas de 621 °C (1150 °F) a 677 °C (1250 °F).

30 La patente de EE.UU. N°. 4.066.574 describe un catalizador para su uso en la hidrodesulfuración de corrientes de alimentación de aceites pesados. El catalizador es un soporte de alúmina que se impregna con metales del Grupo VIB y del Grupo VIII o compuestos de metal. El soporte de alúmina presenta una estructura de poro específica que proporciona determinadas propiedades deseadas de catalizador. El soporte de alúmina se prepara mediante agua de mezcla y un ácido mineral fuerte con polvo de alúmina hidratado amorfo o cristalino para formar una pasta que se somete a extrusión. Se puede controlar la densidad de la fracción sometida a extrusión mediante la adición de hidróxido de amonio a la pasta sometida apta para extrusión. La fracción sometida a extrusión se calcina a una temperatura de 260 °C (500 °F) a 871 °C (1600 °F). El soporte presenta al menos 70 % en volumen de su volumen de poro en poros que presentan un diámetro entre 80 y 150 angstroms y menos que 3 % en volumen de su volumen de poros en poros que presentan un diámetro por encima de 800 angstroms.

35 La patente de EE.UU. N°. 4.089.811 describe un método para la preparación de un soporte de catalizador de alúmina por medio de calcinación de alfa alúmina monohidratada (boehmita) a una temperatura de aproximadamente 427 °C (800 °F) a 482 °C (900 °F) para formar alúmina calcinada que contiene gamma alúmina y mezclar la alúmina calcinada con agua para formar una alúmina humedecida. La alúmina humedecida a un pH de 6 a 12,5 se calienta hasta una temperatura de 88 °C (190 °F) a 121 °C (250 °F) de 8 a 24 horas para convertir la alúmina calcinada en beta alúmina trihidratada. El mantenimiento de la temperatura de calcinación dentro del intervalo de 427 °C (800 °F) a 482 °C (900 °F) es importante para lograr los resultados deseados. La alúmina calcinada contiene al menos aproximadamente 80 % de gamma alúmina con la parte restante de alúmina siendo sustancialmente alfa alúmina monohidratada.

40 La patente de EE.UU. N°. 4.271.042 describe un catalizador de desulfuración que comprende un componente catalítico de hidrogenación formado con gamma alúmina que contiene alúmina de fase delta y/o theta dispersada. El catalizador se prepara mediante pre-calcinación de gamma alúmina o boehmita a una temperatura de 871 °C (1600 °F) a 1093 °C (2000 °F) para inducir la formación de alúmina de fase delta y/o theta. Posteriormente se mezcla el polvo resultante con alfa alúmina monohidratada (boehmita) y se conforma para dar lugar a pellas o fracciones

sometidas a extrusión que se calcinan a una temperatura de 482 °C (900 °F) a 760 °C (1400 °F) para formar un soporte de catalizador que consiste en una mezcla íntima de gamma alúmina con alúmina de fase delta y/o theta. El soporte de catalizador puede estar formado con un componente de deshidrogenación.

5 La patente de EE.UU N°. 5.300.217 describe un catalizador de hidroprocesado que comprende un componente de hidrogenación sobre un soporte de un óxido refractario amorfo que contiene delta alúmina. El catalizador acabado contiene más que 5 % en peso de delta alúmina. El material de soporte de óxido refractario poroso se prepara sometiendo a extrusión un precursor del soporte deseado, tal como un gel refractario, seguido de calcinación de la fracción sometida a extrusión. Para obtener la combinación deseada de delta-gamma alúmina para el soporte, se precalcina, antes de la impregnación con el componente de hidrogenación, a una temperatura por encima de 482 °C (900 °F) y preferentemente por encima de 982 °C (1800 °F).

Con los requisitos cada vez más exigentes en cuanto a concentración de azufre para los combustibles diesel, existe una necesidad para desarrollar catalizadores mejorados y procesos para la fabricación de combustibles diesel de bajo contenido en azufre.

15 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador mejorado para su uso en procesos para la fabricación de un producto destilado que presenta una baja concentración de azufre.

Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso para la preparación de un producto destilado de bajo contenido de azufre.

20 De este modo, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para la preparación de una composición de catalizador útil en la fabricación de un producto destilado de bajo contenido en azufre. El presente método incluye formar una partícula conformada que incluye boehmita, tratar con calor dicha partícula conformada para convertir dicha boehmita de dicha partícula conformada en gamma-alúmina, incorporando un componente catalítico de hidrogenación al interior de dicho partícula conformada tratada con calor, para proporcionar de este modo un partícula conformada tratada con calor e impregnada, y tratar con calor dicha partícula conformada tratada con calor e impregnada para proporcionar de este modo dicha composición de catalizador, caracterizándose el método por que la composición de catalizador resulta apropiada para su uso en la fabricación de diesel de contenido de azufre ultra-reducido y por que el método comprende:

formar un partícula conformada que comprende al menos 90 % en peso, excluyendo el agua, de boehmita;

30 tratar con calor dicha partícula conformada bajo una condición de temperatura controlada dentro del intervalo de temperatura de calcinación de 454 °C (850 °F) y 510 °C (950 °F) para convertir dicha boehmita en una fase de alúmina transicional cristalina que comprende gamma alúmina, proporcionando de este modo una partícula conformada tratada con calor, en la que dicha partícula conformada tratada con calor contiene menos que 5 % en peso de boehmita, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de dicha partícula conformada tratada con calor, y en el que menos que 5 % en peso de dicha alúmina de dicha partícula conformada y tratada con calor es dicha fase de alúmina transicional y cristalina diferente de gamma alúmina;

35 incorporar dicho componente catalítico de hidrogenación al interior de dicha partícula conformada y tratada con calor para de este modo proporcionar una partícula conformada y tratada con calor e impregnada cuyo componente de catalítico de hidrogenación se escoge entre fósforo, cromo, molibdeno, tungsteno, cobalto y níquel; y

40 tratar con calor dicha partícula conformada tratada con calor e impregnada a una temperatura dentro del intervalo de 471 °C (880 °F) a 538 °C (1000 °F) para proporcionar de este modo dicha composición de catalizador.

45 De acuerdo con otra la invención es un proceso para la fabricación de un producto destilado de bajo contenido de azufre mediante la puesta en contacto en condiciones de hidrodesulfuración de una materia prima de hidrocarburo medio de fracción destilada que presenta una elevada concentración de azufre con el catalizador anteriormente descrito o un catalizador preparado por medio del método anteriormente descrito y que da lugar a un producto destilado medio de bajo contenido de azufre que presenta una baja concentración de azufre.

La Figura 1 representa un espectro de difracción de rayos-X para un soporte conformado calcinado a una temperatura de calcinación de 399 °C (750 °F).

50 La Figura 2 representa un espectro de difracción de rayos-X para un soporte conformado calcinado a una temperatura de calcinación de 454 °C (850 °F).

La Figura 3 representa un espectro de difracción de rayos-X para un soporte conformado calcinado a una temperatura de calcinación de 482 °C (900 °F).

La Figura 4 representa diagramas de la temperatura de reacción requerida para la desulfuración de una materia

prima diesel bajo determinadas condiciones de ensayo para dar lugar a un producto de diesel que contiene una concentración de azufre de 10 ppm como función de la edad del catalizador para un catalizador de la invención y para un catalizador comparativo.

5 La Figura 5 presenta un diagrama de contorno con una línea de contorno que representa una única concentración de azufre de un producto destilado medio desulfurado que resulta del uso de un catalizador preparado por medio de una realización del método de la invención que usa un tratamiento térmico estrechamente controlada del soporte de catalizador seguido de un tratamiento térmico estrechamente controlado del soporte de catalizador tratado térmicamente e impregnado.

10 Se ha descubierto una nueva composición de catalizador que presenta elevada actividad cuando se usa para la hidrodesulfuración de una materia prima destilada de hidrocarburo, tal como, por ejemplo, aceite diesel, que presenta una elevada concentración de azufre o de compuestos de azufre tales como compuestos de organoazufre. Esta composición de catalizador puede proporcionar una actividad de desulfuración de diesel considerablemente mejorada cuando se compara con otras composiciones de catalizador de hidrodesulfuración conocidas. Resulta especialmente útil en la fabricación de un producto de diesel de contenido de azufre ultra-reducido que presenta una concentración de azufre de menos que 15 partes por millón (ppm) e incluso menos que 10 ppm o menos que 8 ppm.

15 Se ha descubierto que la composición de catalizador de elevada actividad de la invención es un catalizador sobre soporte en el que el componente de hidrogenación se encuentra soportada sobre un soporte conformado fabricada especialmente, que comprende gamma (γ) alúmina. Este soporte conformado puede presentar ausencia de material de las fases de alúmina de transición de delta (δ) alúmina, theta (θ) alúmina y kappa (κ) alúmina. El soporte conformado además puede tener ausencia de material de aluminio hidratado, y además puede presentar ausencia de aluminio hidratado y fases de alúmina de transición diferentes de gamma alúmina. De este modo, el soporte conformado de la composición de catalizador de la invención puede comprender gamma alúmina y presentar ausencia de material de hidróxido de aluminio y forma fases cristalinas transicionales de alúmina diferentes de gamma alúmina. De hecho, una realización importante de la invención es que el soporte conformado, sobre o en cuyo interior se incorpora el componente catalítico de hidrogenación, presenta una ausencia de material de las fases de alúmina cristalinas transicionales, tales como, por ejemplo, alfa (α) alúmina, delta (δ) alúmina, eta (η) alúmina, kappa (κ) alúmina y theta (θ) alúmina, y de manera adicional, una ausencia de material de hidróxido de aluminio, tal como por ejemplo, alfa mono aluminio hidratado (boehmita).

20 Un aspecto particularmente importante del método de la invención para preparar la composición de catalizador incluye el uso de determinados materiales de partida y la formación de una partícula conformada que se trata con calor bajo una temperatura controlada de forma estrecha y condiciones de tratamiento con calor con el fin de proporcionar una partícula conformada y tratada con calor que presenta la composición deseada requerida para la formación de una composición final de catalizador que presenta una elevada actividad cuando se usa para la desulfuración de una materia prima de destilado. El tratamiento térmico controlado de la partícula conformada va seguido de la incorporación del componente catalítico al interior de la partícula conformada y tratada con calor y de una segunda temperatura controlada estrechamente y etapa de tratamiento térmico.

25 El material de partida usado en la preparación de la partícula sobre soporte conformada de la composición de catalizador se escoge entre hidróxidos de aluminio, que también son denominados por los expertos en la técnica y en el presente documento como hidrato de alúmina o alúmina hidratada, que cuando se preparan y se tratan de acuerdo con las características particulares del método de preparación de la invención proporcionan una partícula sobre soporte tratada térmicamente y una composición de catalizador que presenta una elevada actividad de desulfuración. Varios hidróxidos de aluminio se encuentran disponibles comercialmente, pero el hidróxido de aluminio preferido para su uso en la preparación de la partícula sobre soporte conformada es alfa alúmina monohidratada, que también es denominada boehmita, que presenta la fórmula química $\alpha\text{-AlO(OH)}$.

30 En general, el material de partida de boehmita usado en la preparación de la partículas de soporte conformada se encuentra en forma de polvo, y resulta particularmente deseable que el material de boehmita presente una elevada pureza de boehmita con más que 98 % e incluso más que 99 % de material de boehmita encontrándose en forma de alfa alúmina monohidratada. También resulta deseable para el material de boehmita que contenga menos que pequeñas cantidades de impurezas, tales como, dióxido de silicio (SiO_2), óxido de hierro (Fe_2O_3) y metales alcalinos (Na_2O) y alcalino térreos (MgO). Por ejemplo, el dióxido de silicio debe estar presente en el material de boehmita en una concentración de menos que 200 ppm, y, preferentemente, de menos que 150 ppm. Pero, típicamente, el dióxido de silicio puede estar presente en el intervalo de 80-130 ppm. El óxido de hierro debe estar presente en el material de boehmita a una concentración de menos que 200 ppm, pero, típicamente la concentración puede estar presente dentro del intervalo de 50 a 150 ppm. El metal alcalino debe estar presente a una concentración de menos que 50 ppm, pero, típicamente puede estar presente dentro del intervalo de 5 a 40 ppm.

35 El soporte conformado del material de partida puede estar formado por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, con la condición de que la partícula conformada del material de soporte de partida se puede tratar térmicamente de forma posterior de acuerdo con la invención con el fin de proporcionar la partícula sobre soporte tratada térmicamente que presenta las propiedades deseadas de la invención. Ejemplos de métodos de conformado

conocidos incluyen la formación de comprimidos, la formación de pellas y los métodos de extrusión.

Es preferible usar un método de extrusión para formar la partícula sobre soporte conformada. Para preparar la partícula sobre soporte conformada por medio del presente método, se mezcla el material de partida de hidróxido de aluminio con agua y, si se requiere, un componente ácido apropiado, en las proporciones y de forma que se genere una pasta apta para extrusión apropiada para extrusión a través de un troquel con el fin de formar una fracción sometida a extrusión. De manera general, la proporción en peso de hidróxido de aluminio con respecto a agua mezclados juntos para formar una pasta apta para extrusión se encuentra dentro del intervalo de 0,1:1 a 10:1, pero, más específicamente, la proporción en peso de hidróxido de aluminio con respecto a agua se encuentra dentro del intervalo de 0,5:1 a 5:1. La proporción en peso preferida de hidróxido de aluminio con respecto a agua usada para formar la pasta apta para extrusión se encuentra dentro del intervalo de 0,75:1 a 3:1, y del modo más preferido, dentro del intervalo de 1:0 a 2:0.

El compuesto ácido añadido a la mezcla de hidróxido de aluminio y agua puede ser cualquier ácido apropiado que contribuya a la formación de una pasta apropiada apta para extrusión, y generalmente se usa para controlar el pH de la mezcla dentro del intervalo de 3 a 7. Se pueden usar ácidos minerales fuertes, tales como ácido nítrico, pero el ácido preferido es ácido acético.

La fracción sometida a extrusión conformada usada como partícula de soporte conformada de la invención puede presentar cualquier forma de corte transversal tal como formas cilíndricas, formas polilobales o cualquier otra forma apropiada. Un tamaño típico de fracción sometida a extrusión presenta un diámetro de corte transversal dentro del intervalo de aproximadamente 2,54 mm (1/10 pulgadas) a 0,79375 (1/32 pulgadas) y una proporción de longitud con respecto a diámetro dentro del intervalo de 2:1 a 5:1. La forma preferida es un tri-lóbulo.

Un aspecto importante del método de preparación es que la partícula de soporte conformada y la composición de catalizador final de la invención para la partícula sobre soporte conformada comprendan en su totalidad hidróxido de aluminio, excluyendo el contenido de agua. La forma preferida de hidróxido de aluminio es boehmita, y se prefiere especialmente boehmita de alta pureza. De este modo, la partícula conformada comprende al menos 90 % en peso de hidróxido de aluminio, en el que el porcentaje en peso se encuentra basado en el peso seco de la partícula de soporte conformada, es decir, el porcentaje en peso está basado en el peso total de la partícula sobre soporte conformada, excluyendo el peso de agua presente en la partícula de soporte conformada. Es preferible, no obstante, que la partícula conformada comprenda al menos 95 % en peso de hidróxido de aluminio, y, del modo más preferido, la partícula conformada puede comprender al menos 98 % en peso de hidróxido de aluminio.

La partícula de soporte conformada posteriormente se trata térmicamente bajo condiciones de tratamiento que incluyen el control estrecho de las condiciones de temperatura de manera que se garantice que la partícula sobre soporte conformada tratada térmicamente resultante no contenga cantidades no deseadas de delta alúmina y theta alúmina e, incluso, otras fases de alúmina; y preferentemente, para garantizar que todo el aluminio hidratada es convertido en fase de alúmina, que es preferentemente la fase de alúmina gamma. Por tanto, la temperatura de tratamiento térmico se controla durante el tratamiento térmico de la partícula conformada dentro de un intervalo específico de temperaturas para dar lugar una partícula conformada tratada térmicamente que presenta ausencia de material de la fases de alúmina de transición de delta (δ) alúmina, eta (η) alúmina, theta (θ) alúmina y kappa (κ) alúmina. A través del control estrecho del tratamiento térmico del soporte conformado se puede disponer de una ausencia adicional de hidróxido de aluminio, e incluso de una ausencia de material de hidróxido de aluminio y una ausencia de material de fases de alúmina de transición diferentes de gamma alúmina.

La temperatura a la cual se lleva a cabo el tratamiento térmico se controla de manera que se encuentre dentro de un intervalo estrecho y para un período de tiempo de tratamiento térmico con el fin de proporcionar la partícula conformada tratada térmicamente que presenta las propiedades que se ha comentado anteriormente. La temperatura durante del tratamiento térmico se puede controlar de manera que se encuentre dentro del intervalo de 454 °C (850 °F) a 510 °C (950 °F) durante un período de tiempo de tratamiento térmico dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 72 horas, o incluso durante más tiempo, según se requiere para proporcionar la conversión necesaria del material de partida de hidróxido de aluminio en la fase de alúmina deseada. De manera más específica, la condición de temperatura controlada se vigila de manera que la temperatura de tratamiento térmico no supere 504 °C (940 °F) de manera que se minimice la conversión del material de partida de hidróxido de aluminio para dar lugar a las fases no deseadas de delta alúmina, eta alúmina, theta alúmina, kappa alúmina y alfa alúmina. Es preferible para el tratamiento térmico controlado que la temperatura no supere 493 °C (920 °F) y, del modo más preferido, que la temperatura de tratamiento térmico no supere 488 °C (900 °F). Con el fin de proporcionar la conversión necesaria del material de partida de hidróxido de aluminio para dar lugar a la fase de gamma alúmina, la temperatura del tratamiento térmico controlado debe superar 454 °C (850 °F) y, preferentemente, la temperatura del tratamiento controlado debe superar 468 °C (875 °F). Del modo más preferido, la temperatura del tratamiento térmico controlado debe superar 477 °C (890 °F).

Cuando se hace referencia en la presente memoria a "ausencia de material" de un componente particular de la partícula conformada tratada térmicamente significa que el componente relevante no se encuentra presente en el mismo en una cantidad que afecte de manera importante a las propiedades últimas catalíticas de la composición

5 final de catalizador de la invención. Se piensa que la presencia importante de varias fases de alúmina diferentes de gamma alúmina y de aluminio hidratada en la partícula conformada tratada térmicamente usada para preparar la composición final de catalizador puede presentar un impacto negativo sobre la actividad de hidrodesulfuración del diesel de la composición final de catalizador. De este modo, mientras que pueden estar presentes pequeñas cantidades de fases de alúmina diferentes de gamma alúmina y de aluminio hidratado en la partícula conformada tratada térmicamente usada en la preparación de la composición final de catalizador, dichas cantidades deben ser insignificantes de manera que no afecten materialmente de forma negativa a la actividad del catalizador final. Pero, en cualquier caso, menos que 5 % en peso de la alúmina de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra en una fase de alúmina cristalina diferentes de gamma alúmina, tal como fases de alúmina de delta alúmina, theta alúmina, eta alúmina, kappa alúmina y alfa alúmina, y preferentemente menos que 2 % en peso, y, del modo más preferido, menos que 1 % en peso, de la alúmina de la partícula conformada tratada térmicamente se encuentra en la fase de alúmina cristalina diferentes de gamma alúmina.

10 También es importante un aspecto de la invención por el cual la partícula conformada y tratada térmicamente presenta ausencia de material de hidróxido de aluminio. Por tanto, es preciso convertir una parte importantes del hidróxido de aluminio presente en la partícula conformada antes de su tratamiento térmico, por medio del tratamiento térmico, para dar lugar a una fase cristalina de alúmina, preferentemente, gamma alúmina. De este modo, la partícula conformada y tratada térmicamente debe contener una cantidad insustancial de hidróxido de aluminio, por ejemplo, de menos que 5 % en peso basado en el peso total de la partícula conformada y tratada térmicamente. Preferentemente, la partícula conformada y tratada térmicamente contiene menos que 2 % en peso, y del modo más preferido, menos que 1 % en peso de hidróxido de aluminio.

15 La partícula conformada y tratada térmicamente presenta una estructura específicas de poro que incluye un diámetro medio de poro característico, un volumen total de poros y una distribución de tamaño de poro. De manera general, el diámetro medio de poro de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra dentro del intervalo de 70 angstroms a 120 angstroms, pero preferentemente, el diámetro medio de poro se encuentra dentro del intervalo de 80 angstroms a 110 angstroms. Más preferentemente, el diámetro medio de poro de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra dentro del intervalo de 90 angstroms a 100 angstroms.

20 De manera general, el volumen total de poro de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra dentro del intervalo de 0,5 centímetros cúbicos por gramo (cc/gramo) a aproximadamente 1,1 cc/gramo. Preferentemente, el volumen total de poro se encuentra dentro del intervalo de 0,6 cc/gramo a 1 cc/gramo, y, del modo más preferido, de 0,7 cc/gramo a 0,9 cc/gramo.

25 El porcentaje total del volumen de poro presente en los poros de la partícula conformada y tratada térmicamente que presenta un diámetro de poro menor que 80 angstroms es menor que 25 % y, entre estos poros, menos que 3 % del volumen total de poros de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra entre los poros que presentan un diámetro menor que 50 angstroms. Para los poros que presentan un diámetro entre 80 angstroms y 350 angstroms, más que 70 % del volumen total de poro de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra presente en dichos poros. No obstante, es preferible, que al menos 75 %, y, de la manera más preferida, al menos 80 % del volumen total de los poros presente un diámetro entre 80 y 350 angstroms. Menos que 3 % del volumen total de poros de la partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra en poros que presentan un diámetro de poro mayor que 350 angstroms.

30 Las referencias del presente documento a la distribución de tamaño de poro y volumen de poro del material de soporte de alúmina son las propiedades que se determinan por medio de porosimetría penetración de mercurio. La medición de la distribución de tamaño de poro del material de soporte de alúmina se lleva a cabo por medio de un instrumento de medición que usa un ángulo de contacto de 140° con una tensión superficial de mercurio de 474 dina/cm a 25 °C.

35 Tras la formación de la partícula conformada y tratada térmicamente, se incorporan los componentes catalíticos al interior de la partícula conformada y tratada térmicamente, que posteriormente se somete a un segundo tratamiento térmico, de nuevo, bajo condiciones estrechamente controladas de tratamiento térmico con el fin de garantizar que una cantidad insignificantes del soporte de alúmina es convertido en fases de alúmina cristalina no deseadas. Se puede usar cualquier medio apropiado o método para incorporar los componentes catalíticos en el interior de la partícula conformada y tratada térmicamente, pero se prefieren cualesquiera de los métodos de impregnación conocidos, tales como, impregnación por pulverización, inmersión, procedimientos de multi-inmersión y métodos de impregnación con humedad incipiente. Los componentes catalíticos incluyen componentes catalíticos de hidrogenación tales como los escogidos para el Grupo 6 de la Tabla Periódica de Elementos IUPAC (por ejemplo, cromo (Cr), molibdeno (Mo) y volframio (W)) y de los Grupos 9 y 10 de la Tabla Periódica de Elementos IUPAC (por ejemplo, cobalto (Co) y níquel (Ni)). El fósforo (P) también resulta un componente catalítico deseado.

40 Los componentes catalíticos se pueden incorporar en la partícula conformada y tratada térmicamente usando una o más disoluciones de impregnación que contienen uno o más componentes catalíticos. La disolución de impregnación preferida es una disolución acuosa del componente catalítico deseado o de su precursor. En el caso de un metal del Grupo 9 ó 10, se pueden usar acetatos de metal del Grupo 9 ó 10, carbonatos, nitratos y sulfatos o mezclas de dos o

más de los mismos, prefiriéndose un nitrato de metal tales como nitrato de níquel o cobalto. En el caso de un metal del Grupo 6, se puede usar una sal del metal del Grupo 6, que puede ser un precursor del óxido de metal o del sulfuro, en la disolución de impregnación. Se prefieren sales que contienen un metal del Grupo 6 y un ión de amonio, tal como heptamolibdato de amonio y dimolibdato de amonio. La concentración de los compuestos de metal en la disolución de impregnación se escoge de manera que proporcione la concentración de metal deseada en la composición final de catalizador de la invención. Típicamente, la concentración del compuesto de metal en la disolución de impregnación se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 100 moles por litro.

Las cantidades de compuesto de metal catalítico y, si se desea, de compuesto de fósforo, incorporado o impregnado en el interior de la partícula conformada y tratada térmicamente son tales que cuando la partícula conformada y tratada térmicamente e impregnada es posteriormente sometida a tratamiento térmico, la composición final de catalizador de la invención presenta las concentraciones deseadas de los componentes catalíticos. La cantidad de metal del grupo 6 presente en la composición de catalizador generalmente debe estar dentro del intervalo de 3 a 30, preferentemente de 4 a 27, y del modo más preferido de 5 a 20 % en peso, calculado como trióxido de metal del Grupo 6 y basado en el peso total de la composición de catalizador final incluyendo los componentes catalíticos. La cantidad de metal del Grupo 9 ó 10 presente en la composición final de catalizador generalmente debe estar dentro del intervalo de 0,01 a 10, preferentemente de 0,1 a 8 y del modo más preferido de 1 a 6 % en peso, calculado como monóxido de metal del Grupo 9 ó 10 y basado en el peso total de la composición final de catalizador incluyendo los componentes catalíticos. Si el catalizador final contiene un componente de fósforo, se encuentra presente en una concentración dentro del intervalo de 0,01 a 5 % en peso, calculado como fósforo.

El tratamiento térmico de la partícula conformada y tratada térmicamente e impregnada, como en el caso de la partícula conformada y tratada térmicamente, también se lleva a cabo bajo condiciones estrechamente controladas de tratamiento térmico de manera que se garantice que una parte insignificante de la alúmina presente en la misma es convertida en fases transicionales cristalinas de alúmina no deseadas. De hecho, una realización de la invención incluye el uso combinado de condiciones específicas de tratamiento térmico para cada una de las dos etapas de tratamiento térmico, con el fin de proporcionar, de forma inesperada, un catalizador final que presente un mejor rendimiento catalítico de hidrodesulfuración de destilado medio. Se ha descubierto que la mejora inesperada del rendimiento de desulfuración del catalizador final se consigue cuando las condiciones de temperatura de la segunda etapa de tratamiento térmico se modifican hasta temperaturas bastante mayores que las que se usan en la primera etapa de tratamiento térmico.

Se obtiene un catalizador final que presenta propiedades especialmente buenas de desulfuración de destilado medio cuando el intervalo de temperatura de la primera etapa de tratamiento térmico para dar lugar a la partícula tratada térmica es, como se ha comentado anteriormente, de 454 °C (850 °F) a 510 °C (950 °F) y el intervalo de temperatura de la segunda etapa de tratamiento térmico para dar lugar al catalizador final es de aproximadamente 466 °C (870 °F) a aproximadamente 538 °C (1000 °F). Un intervalo de temperatura preferido al cual se lleva a cabo la segunda etapa de tratamiento térmico es de 471 °C (880 °F) a 532 °C (990 °F) y, del modo más preferido, de 482 °C (900 °F) a 527 °C (980 °F). La segunda etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo durante un período de tiempo necesario para proporcionar la composición final de catalizador deseado y, de manera general, puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 72 horas. Con respecto al límite superior de temperatura para la primera etapa de tratamiento térmico, el límite superior para la temperatura de la segunda etapa de tratamiento térmico no debe ser mayor que 35 °C (63 °F) por encima del límite superior de temperatura de la primera etapa de tratamiento térmico, y, preferentemente, no es más que 30 °C (54 °F). Del modo más preferido, el límite superior de temperatura para la segunda etapa de tratamiento térmico en la cual se trata térmicamente la partícula conformada, tratada térmicamente e impregnada no es mayor que 25 °C (45 °F) con respecto al límite superior de temperatura de la primera etapa de tratamiento térmico.

La composición final de catalizador, es decir, la partícula conformada, tratada térmicamente e impregnada que ha sido tratada por sí misma, presenta una estructura de poro específica que incluye un diámetro de poro medio característico, un volumen total de poros y una distribución de tamaño de poro. De manera general, el diámetro medio de poro de la composición final de catalizador se encuentra dentro del intervalo de 80 angstroms a 110 angstroms, pero preferentemente el diámetro medio de poro se encuentra dentro del intervalo de 85 angstroms a 105 angstroms. Más preferentemente, el diámetro medio de poro de la composición final de catalizador se encuentra dentro del intervalo de 90 angstroms a 100 angstroms.

De manera general, el volumen total de poro de la composición final de catalizador se encuentra dentro del intervalo de 0,6 centímetros cúbicos por gramo (cc/gramo) a 1,1 cc/gramo. Preferentemente, el volumen total de poro se encuentra dentro del intervalo de 0,65 cc/gramo a 1 cc/gramo, y del modo más preferido, de 0,7 cc/gramo a 0,9 cc/gramo.

El porcentaje del volumen total de poro presente en los poros de la composición final de catalizador que presentan un diámetro de poro menor que 80 angstroms es menor que 25 % y, entre estos poros, menos que 3 % del volumen total de poros de la composición final de catalizador se encuentra en los poros que presentan un diámetro menor que 50 angstroms. Igual que para los poros que presentan un diámetro entre 80 angstroms y 350 angstroms, más que 70 % del volumen total de poros de la composición final de catalizador se encuentra presente en dichos poros.

Es preferible, no obstante, que al menos 75 %, y del modo más preferido, al menos 80 %, del volumen total se encuentre en poros que presentan un diámetro entre 80 y 350 angstroms. Menos que 3 % del volumen total de poro de la composición final de catalizador se encuentra en poros que presentan un diámetro mayor que 350 angstroms.

5 La composición de catalizador de la invención es particularmente apropiada para su uso en un proceso de hidrodesulfuración de una materia prima de hidrocarburo de destilado medio, que presenta una concentración de azufre o de compuestos de azufre, con el fin de preparar un producto de hidrocarburo de destilado medio de bajo contenido en azufre. De manera más específica, se puede usar la composición de catalizador en un proceso para la fabricación de un producto diesel de contenido de azufre ultra-reducido, que presenta una concentración de azufre menor que 15 ppm, preferentemente menor que 10 ppm, y del modo más preferido menor que 8 ppm.

10 Se pretende que la materia prima de hidrocarburo de destilado medio denominada en el presente documento incluya corrientes de hidrocarburo de refinería que presentan temperaturas de ebullición a presión atmosférica dentro del intervalo de aproximadamente 140 °C (284 °F) a aproximadamente 410 °C (770 °F). Estas temperaturas se aproximan a las temperaturas iniciales y finales del destilado medio. Ejemplos de las corrientes de refinado que se pretende sean incluidas dentro del significado del hidrocarburo de destilado medio incluyen combustibles destilados de operación inmediata que hierven dentro del intervalo de ebullición de referencia, tal como, queroseno, combustible a chorro, aceite de diesel ligero, aceite de calentamiento, aceite de diesel pesado y destilados sometidos a craqueo, tal como aceite de ciclo de FCC, aceite de gas para turbina y destilados de dispositivo de hidrocrackeo. La materia prima preferida del proceso de la invención es un destilado medio que hierve dentro del intervalo de ebullición de aproximadamente 140 °C (284 °F) hasta aproximadamente 400 °C (752 °F).

20 La concentración de azufre de la materia prima de destilado medio puede presentar una concentración elevada, por ejemplo, dentro del intervalo de por encima de aproximadamente 2 % en peso de la materia prima de destilado medio basado en el peso de azufre elemental y el peso total de la materia prima de destilado medio incluyendo los compuestos de azufre. Típicamente, no obstante, la materia prima de destilado medio del proceso de la invención presenta una concentración de azufre dentro del intervalo de 0,01 % en peso (100 ppm) a 1,8 % en peso (18.000 ppm). Pero, más típicamente, la concentración de azufre se encuentra dentro del intervalo de 0,1 % en peso (1000 ppm) a 1,6 % en peso (16.000 ppm) y, de la manera más típica, de 0,18 % en peso (1800 ppm) a 1,1 % en peso (11.000 ppm). Se entiende que las referencias del presente documento al contenido de azufre de la materia prima de destilado son los compuestos que normalmente se encuentran en la materia prima de destilado o en el producto destilado hidrodesulfurado que contienen un átomo de azufre y generalmente incluyen compuestos de organosulfuro.

30 Se puede emplear el catalizador final de la invención como parte de cualquier sistema de reactor apropiado que proporcione el contacto del catalizador con la materia prima de destilado medio bajo las condiciones de reacción de hidrodesulfuración apropiadas que incluyen la presencia de hidrógeno y una elevada presión total y temperatura. dichos sistemas de reactor apropiados pueden incluir sistemas catalizador de lecho fijo, sistemas de catalizador de lecho burbujeante, sistemas de catalizador en suspensión y sistemas de catalizador de lecho fluidizado. El sistema de reactor preferido es el que incluye un lecho fijo de la composición de catalizador final de la invención presente en el interior de un recipiente de reactor equipado con un medio de entrada de alimentación del reactor, tal como una boquilla de entrada de alimentación, para introducir la materia prima en el interior del recipiente del reactor, y un medio de salida del efluente de reactor, tal como una boquilla de salida de efluente, para extraer el efluente del reactor o el destilado de bajo contenido de azufre del recipiente de reactor.

40 Para la desulfuración de la materia prima de diesel, que presenta concentración de azufre, de manera general la temperatura de la reacción de hidrodesulfuración se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 200 °C (392 °F) a 420 °C (788 °F). La temperatura de reacción de hidrodesulfuración preferida se encuentra dentro del intervalo de 260 °C (500 °F) a 460 °C (752 °F) y del modo más preferido de 320 °C (608 °F) a 380 °C (716 °F). Se reconoce que una de las características no esperadas del uso de la composición de catalizador de la invención es que presenta una actividad de hidrodesulfuración más elevada que determinados catalizadores convencionales, y, de este modo, en general proporciona una temperatura de proceso comparativamente más baja que dichos catalizadores convencionales.

50 De manera general, el proceso de la invención opera a una presión de reacción de hidrodesulfuración dentro del intervalo de 790,8 kPa (100 psig) a aproximadamente 13890,9 kPa (2000 psig), preferentemente de 1997,4 kPa (275 psig) a aproximadamente 10443,5 kPa (1500 psig), y del modo más preferido de 2100,8 kPa (290 psig) a aproximadamente 6996,1 kPa (1000 psig). El caudal al cual se introduce la materia prima de destilado en la zona de reacción del proceso de la invención es generalmente tal que proporcione una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 h⁻¹ hasta aproximadamente 10 h⁻¹. La expresión "velocidad espacial media en peso", según se usa en el presente documento, significa la proporción en número de la tasa a la cual la materia prima de destilado se introduce en la zona de reacción del proceso en volumen por hora dividido por el volumen de la composición de catalizador presente en la zona de reacción en la cual se introduce la materia prima de destilado. El valor de LHSV preferido se encuentra dentro del intervalo de 0,1 h⁻¹ a 250 h⁻¹, y del modo más preferido, de 0,5 h⁻¹ a 5 h⁻¹.

5 La tasa de gas de tratamiento de hidrógeno es la cantidad de hidrógeno introducido en la zona de reacción con la materia prima de destilado. La cantidad de hidrógeno relativa a la cantidad de materia prima de hidrocarburo de destilado introducida en la zona de reacción se encuentra dentro del intervalo hasta la parte superior de aproximadamente 10.000 metros cúbicos de hidrógeno por metro cúbico de materia prima de hidrocarburo de destilado.

10 El producto de destilado medio desulfurado obtenido a partir del proceso de la invención presenta una concentración de azufre baja o reducida con respecto a la concentración de azufre elevada de la materia prima de destilado medio. Un aspecto particularmente ventajoso del proceso de la invención es que es capaz de proporcionar de manera rentable un producto diesel desulfurado en gran medida o un producto diesel con contenido de azufre ultra reducido. El producto de destilado medio de azufre puede presentar una concentración de azufre que es menor que 25 ppm. El producto de diesel con contenido de azufre ultra reducido puede presentar una concentración de azufre que es menor que 15 ppm. Preferentemente, el producto de destilado medio con bajo contenido de azufre y el producto de diesel con contenido ultra bajo presenta una concentración de azufre menor que 10 ppm, y del modo más preferido, menor que 8 ppm.

15 Se presentan los siguientes ejemplos para ilustrar más la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplo 1

20 El presente Ejemplo 1 describe la preparación de un soporte de alúmina usado para la preparación de la composición final de catalizador de la invención. Se calcinó el soporte de alúmina a varias temperaturas de calcinación con el fin de determinar el efecto que la temperatura de calcinación presenta sobre las propiedades del soporte calcinado usado para preparar la composición final de catalizador de la invención y sobre el rendimiento catalítico de la composición final de catalizador de la invención.

25 Se preparó el soporte conformado en primer lugar disolviendo 150 partes en peso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 52 partes en peso de agua desionizada con calentamiento para formar una disolución de nitrato de níquel. Se mezcló la disolución de nitrato de níquel con 3000 partes en peso (en base seca) de alúmina de poro amplio y 30 partes en peso de coadyuvante de extrusión Superfloc 16 usando un mezclador de muller. Se mezclaron los componentes durante un período de tiempo suficiente para proporcionar una pasta apta para extrusión. Se sometió a extrusión la pasta resultante a través de troqueles de extrusión de 1,3 mm para formar partículas de extrusión del soporte conformado.

30 Se calcinó una muestra de 700 gramos del soporte conformado a una temperatura de 399 °C (750 °F) en un horno mufla durante un período de tiempo de dos horas para proporcionar un soporte conformado calcinado (Muestra A).

Se calcinó una muestra de 700 gramos del soporte conformado a una temperatura de 454 °C (850 °F) en un horno mufla durante un período de tiempo de dos horas para proporcionar un soporte conformado calcinado (Muestra B).

35 Se calcinó una muestra de 700 gramos del soporte conformado a una temperatura de 482 °C (900 °F) en un horno mufla durante un período de tiempo de dos horas para proporcionar un soporte conformado calcinado (Muestra C).

La Tabla 1 presenta determinadas propiedades físicas de las muestras calcinadas descritas anteriormente. La Tabla 2 presenta la distribución del tamaño de poro según se determina por medio de porosimetría de mercurio de las muestras calcinadas.

Tabla 1. Diferentes propiedades de las muestras de soporte conformado calcinado a diferentes temperaturas.

Diámetro de Poro (angstroms)	Temperatura de Calcinación		
	399 °C (750 °F)	454 °C (850 °F)	482 °C (900 °F)
menor que 50	2,14	1,50	1,27
50-60	4,32	2,76	1,97
60-70	9,68	6,18	4,32
70-80	19,33	15,47	10,81
80-90	22,87	22,65	21,11
90-100	29,14	31,04	31,15
100-110	5,68	12,98	19,56
110-120	1,24	1,78	3,45
120-130	0,62	0,68	0,92
130-140	0,61	0,49	0,54
140-150	0,44	0,41	0,48
150-160	0,32	0,33	0,41
160-170	0,27	0,31	0,40
170-180	0,25	0,25	0,22
180-210	0,58	0,63	0,71
210-280	0,73	0,73	0,95
280-350	0,43	0,43	0,51
mayor que 350	1,36	1,36	1,22

Tabla 2 Distribución de tamaño de poro de las muestras de soporte conformado calcinadas a diferentes temperaturas

	399 °C (750 °F)	454 °C (850 °F)	482 °C (900 °F)
Área superficial (M ² /g)	320,8	296,6	304,71
Diámetro medio de poro (angstroms)	87	91	94
Volumen total de por Hg (cc/g)	0,752	0,751	0,772
Volumen de poro de H ₂ O (ml/g)	0,77	0,82	0,825

5

Las Figuras 1, 2 y 3 presenta cada una el espectro de difracción de rayos-X para cada una de las muestras de soporte conformado calcinado a diferentes temperaturas (es decir, la muestra A, muestra B y muestra C). Como se puede observar a partir de los espectros de las figuras, el espectro de la muestra C (Figura 3) indica que no contiene una cantidad importante de boehmita; no obstante, el espectro de las muestras A (Figura 1) y B (Figura 2) indica que ambas contienen una cantidad importante de boehmita. De igual forma, el espectro de la muestra C indica que predominantemente gamma alúmina con cantidades pequeñas, si es que existen, de fases de alúmina presentes.

10

Ejemplo 2

El presente Ejemplo 2 describe la preparación de composiciones de catalizador que usan las muestras calcinadas descritas en el Ejemplo 1. Se usaron estas composiciones de catalizador en los ensayos de actividad de

hidrodesulfuración presentados en el siguiente Ejemplo 3.

Se prepararon las composiciones de catalizador impregnando las muestras del Ejemplo 1 con una disolución de impregnación seguido de secado de las muestras impregnadas y calcinación de las muestras impregnadas y secas. Se preparó la disolución de impregnación combinando en el interior de un recipiente 34 partes en peso de trióxido de molibdeno (MoO_3), 8 partes en peso de ácido fosfórico de 86,1 % (H_3PO_4) y 77 partes en peso de agua desionizada. Se calentó la mezcla hasta 82 °C (180 °F) seguido de la adición de 9 partes en peso de hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$). A continuación, se calentó la disolución hasta 100 °C (212 °F) seguido de la adición de 4 partes en peso de ácido cítrico monohidratado. Posteriormente, se cubrió el recipiente y se calentó la disolución hasta que se volvió transparente. A continuación, se descubrió el recipiente y se calentó la disolución hasta reducir su volumen.

10 Ejemplo 3

El presente Ejemplo 3 describe el procedimiento experimental usado para medir al rendimiento de determinadas composiciones de catalizador preparadas como se describe en los Ejemplos 1 y 2 anteriores, en la hidrodesulfuración de materias primas de diesel que presentan una concentración de azufre elevada (1,6 % en peso).

15 Se introdujeron 100 cc de volumen de catalizador importante en el interior de un reactor con forma de tubo isoterma de acero inoxidable de laboratorio, que presentaba un diámetro nominal de 19,05 mm (3/4 de pulgada). Como parte del comienzo del reactor, se pre-sulfuró el catalizador añadiendo 68 gramos de TNPS sobre 1000 gramos de materia prima. Se introdujo la material prima en el reactor con una tasa tal para proporcionar un LHSV de 1 h^{-1} , y se introdujo hidrógeno con una tasa de 19,6 litros/h. Se elevó la temperatura del reactor durante un período de 5 horas hasta 204 °C (400 °F) y se mantuvo en 204 °C (400 °F) durante un período de 4 horas. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 343 °C (650 °F) durante un período de 4 horas y posteriormente se mantuvo a 343 °C (650 °F) durante dos horas. Tras presulfurar el catalizador, se conectó la alimentación del reactor a un materia prima no marcada. La materia prima usada fue un aceite de gas de operación instantánea que contenía 1,6 % en peso de azufre que presentaba destilación ASTM D2887 como se presenta en la Tabla 3 siguiente.

25 Tabla 3. Temperatura de destilación de la material prima de aceite de gas de operación instantánea

%	Temperatura (°F)	Temperatura (°C)
T0	312	155,6
T10	455	235
T50	563	295
T90	649	342,8
T100	696	368,9

30 Se operó el reactor a una presión de 2169,8 kPa (300 psig), se ajustó el caudal para proporcionar una velocidad espacial horaria de líquido de 0,5, y el caudal de gas de hidrógeno fue de 213,7 metros cúbicos por metro cúbico de alimentación (1200 pies cúbicos estándar por barril de alimentación) (basado en 15,6 °C (60 °F)). Se ajustó la temperatura del reactor para proporcionar un producto diesel de contenido de azufre ultra reducido que presentaba una concentración de azufre de 10 ppmw.

35 La Figura 4 representa la temperatura de reacción necesaria para la desulfuración de la materia prima de aceite de gas para dar lugar a un producto que presenta una concentración de azufre de 10 ppmw como función de la edad para un catalizador representativo de la invención y para un catalizador comparativo. Como se puede observar a través de los diagramas, el catalizador de la invención demuestra una actividad de hidrodesulfuración considerablemente más elevada que el catalizador comparativo, requiriendo una temperatura de desulfuración menor, que en algunos casos es tan elevada como de 11 °C (20 °F) a 17 °C (30 °F).

Ejemplo 4

40 En general, el presente ejemplo 4 describe, el enfoque usado para desarrollar un modelo de predicción para predecir la concentración de azufre de una materia prima de destilado medio desulfurada obtenida mediante el uso de diferentes catalizadores preparados de forma general de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2.

45 Se prepararon las composiciones finales de catalizador usando soportes preparados como se describe en el Ejemplo 1, que se calcinaron a diferentes temperaturas que variaron de 399 °C (750 °F) hasta 593 °C (1100 °F). Se impregnaron estos soportes con componentes catalíticos seguidos de secado y posteriormente calcinando el material de soporte impregnado a diferentes temperaturas que variaron de 399 °C (750 °F) a 565 °C (1050 °F). Se

sometió a ensayo cada una de las composiciones para evaluar su capacidad de desulfuración frente a una materia prima de destilado medio que presentaba una concentración de azufre elevada.

La Figura 5 presenta una representación gráfica de los resultados del presente estudio en el gráfico de contorno. El eje-X del gráfico de contorno es la temperatura a la cual tuvo lugar la calcinación del material de soporte usado en la preparación del catalizador final, y el eje Y es la temperatura a la cual se calcinó el material de soporte calcinado e impregnado. Cada línea de contorno representa una concentración de azufre de la materia prima de destilado medio desulfurada procedente del uso de una composición final de catalizador preparada usando el método de tratamiento de calor de dos etapas de la invención a dos temperaturas de calcinación diferentes. Las líneas de contorno son el mejor ajuste del número de puntos de datos usados para generar el gráfico de contorno.

Como queda ilustrado por el gráfico de contorno, los catalizadores que mejor se comportan, basándose en sus propiedades para la desulfuración de destilado medio, son los preparados usando material de soporte calcinado a una temperatura de calcinación dentro del intervalo de aproximadamente 454 °C (850 °F) a 538 °C (1000 °F), a la cual tuvo lugar la impregnación, secado y calcinación del material de soporte calcinado, a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 471 °C (880 °F) a 538 °C (1000 °F).

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para preparar una composición de catalizador, comprendiendo dicho método formar una partícula conformada que comprende boehmita, tratar térmicamente dicha partícula conformada para convertir dicha boehmita de dicha partícula conformada en gamma-alúmina, incorporar un componente catalítico de hidrogenación en el interior de dicha partícula conformada tratada térmicamente para, de este modo, proporcionar una partícula conformada, tratada térmicamente e impregnada, y tratar térmicamente dicha partícula conformada tratada térmicamente e impregnada para proporcionar, de este modo, dicha composición de catalizador, caracterizándose el método por que la composición de catalizador resulta apropiada para su uso en la fabricación de diesel de contenido de azufre ultra reducido y por que el método comprende:
- 5 formar una partícula conformada que comprende al menos 90 % en peso, excluyendo agua, de boehmita;
- 10 tratar térmicamente dicha partícula conformada bajo una condición controlada de temperatura hasta una temperatura de calcinación dentro del intervalo de 454 °C (850 °F) y 510 °C (950 °F), para convertir dicha boehmita en una fase transicional cristalina de alúmina que comprende gamma alúmina, proporcionando de este modo una partícula conformada tratada térmicamente, en la que dicha partícula conformada tratada térmicamente contiene menos que 5 % en peso de boehmita, estando basado el porcentaje en peso en el peso total de dicha partícula conformada tratada térmicamente, y en la que menos que 5 % en peso de dicha alúmina de dicha partícula conformada y tratada térmicamente es dicha fase transicional cristalina de alúmina diferente de gamma alúmina;
- 15 incorporar dicho componente catalítico de hidrogenación en dicha partícula conformada tratada térmicamente para, de este modo, proporcionar una partícula conformada, tratada térmicamente e impregnada, escogiéndose el componente catalítico de hidrogenación entre fósforo, cromo, molibdeno, wolframio cobalto y níquel; y
- 20 tratar térmicamente dicha partícula conformada, tratada térmicamente e impregnada a una temperatura dentro del intervalo de 471 °C (880 °F) a 538 °C (1000 °F) para proporcionar de este modo dicha composición de catalizador.
- 25 2. El método que se cita en la reivindicación 1, que se caracteriza por que el diámetro medio de poro de dicha partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra dentro del intervalo de 70 angstroms a 120 angstroms, en el que el volumen total de poros de dicha partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra dentro del intervalo de 0,5 cc/gramo a 1,1 cc/gramo, y en el que más que 70 % del volumen total de poros de dicha partícula conformada y tratada térmicamente se encuentra presente en los poros que presentan un diámetro de poro entre 80 angstroms y 350 angstroms.
- 30 3. El método que se cita en la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por que dicha composición de catalizador se caracteriza por presentar un diámetro medio de poro dentro del intervalo de 80 angstroms a 110 angstroms, un volumen total de poro dentro del intervalo de aproximadamente 0,6 g/cc a 1,1 g/cc, y más que 70 % de dicho volumen total de poro se encuentra presente en los poros que presentan un diámetro de poro de 80 angstroms a 350 angstroms.
- 35 4. El método que se cita en la reivindicación 1-3, que se caracteriza por que dicho componente catalítico de hidrogenación se escoge entre el grupo que consiste en compuestos de molibdeno, compuestos de cobalto, compuestos de níquel, compuestos de fósforo y cualquier combinación de uno o más de dichos compuestos.
- 40 5. El método que se cita en la reivindicación 1-4, que se caracteriza por que dicha composición de catalizador además comprende un compuesto de molibdeno dentro del intervalo de 3 a 30 % en peso, calculado como trióxido de molibdeno, un compuesto de cobalto dentro del intervalo de 0,01 a 10 % en peso, calculado como óxido de cobalto, y un compuesto de fósforo dentro del intervalo de 0,01 % en peso hasta 5 % en peso, calculado como fósforo.

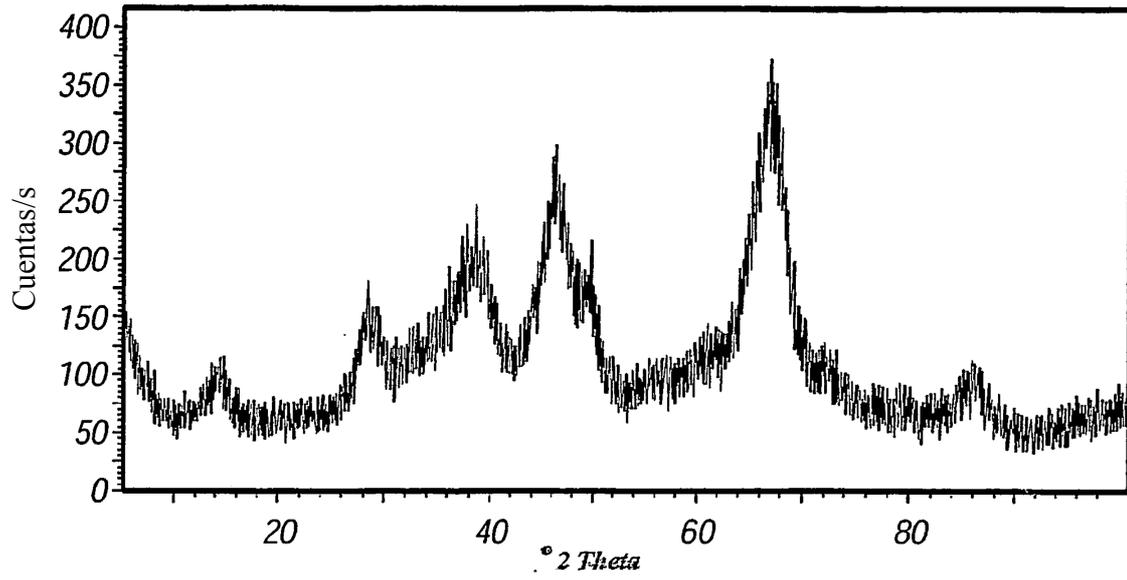
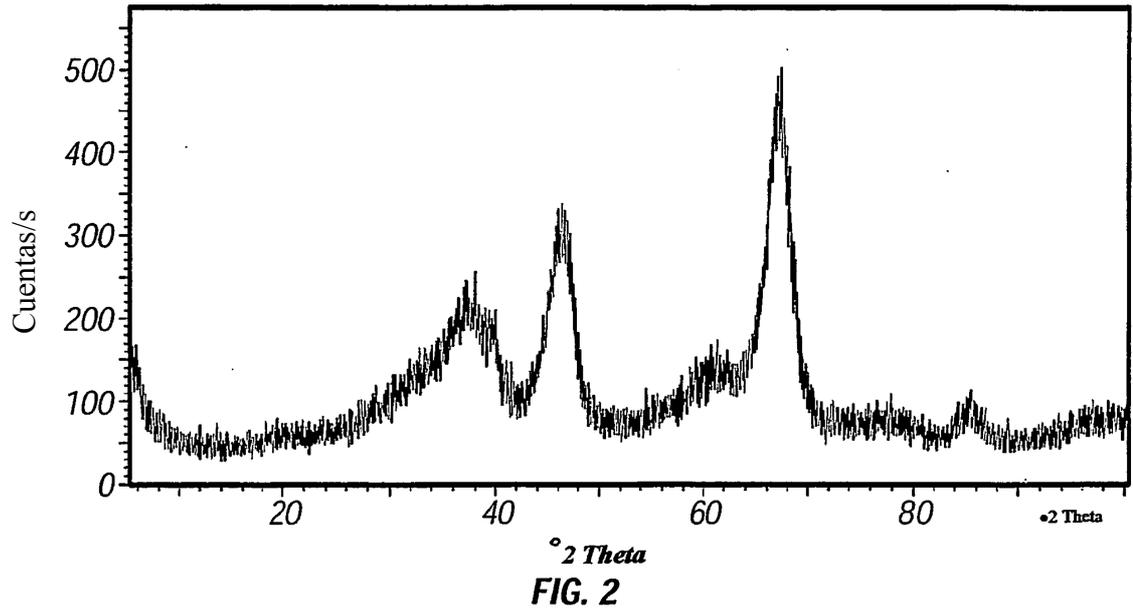


FIG. 1



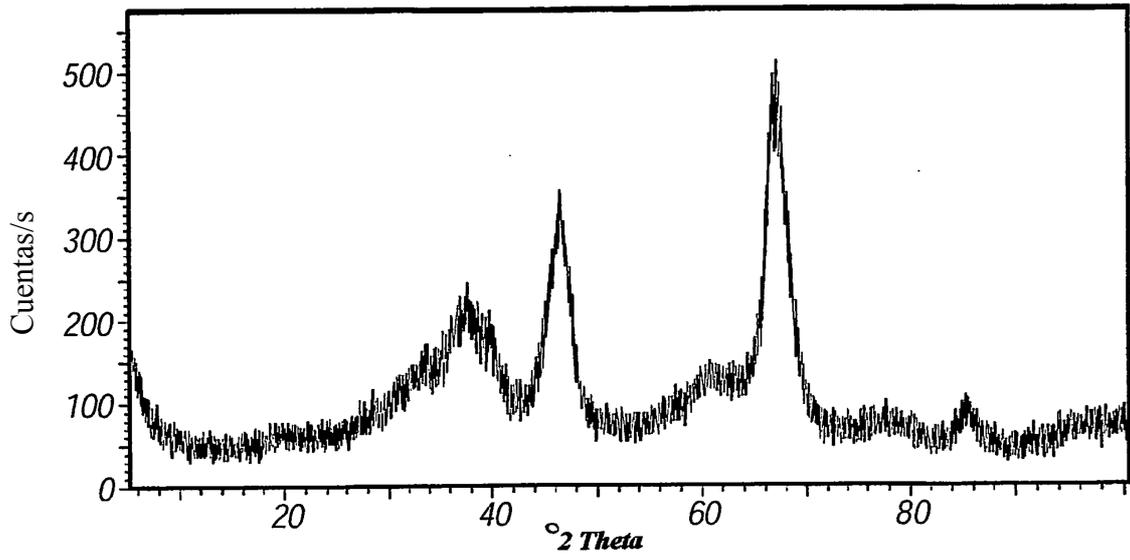


FIG. 3

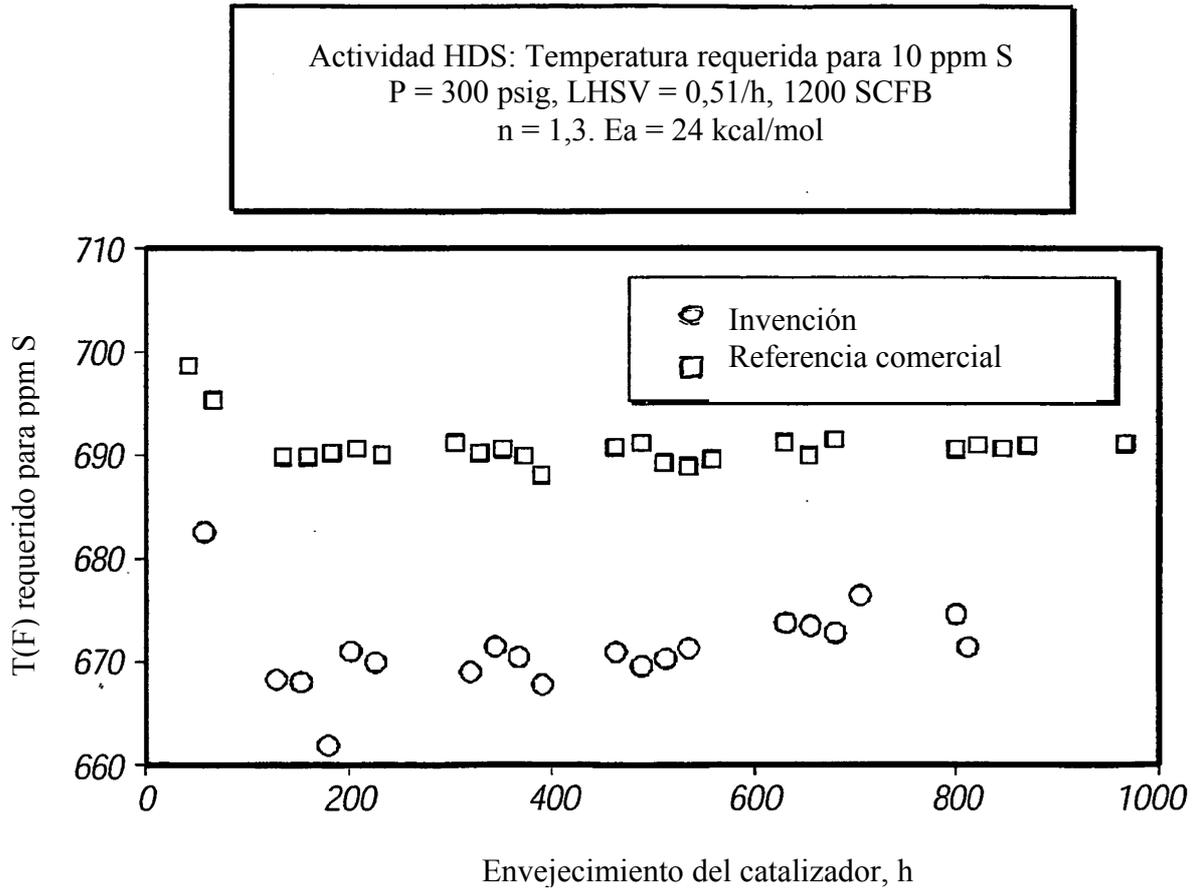


FIG. 4

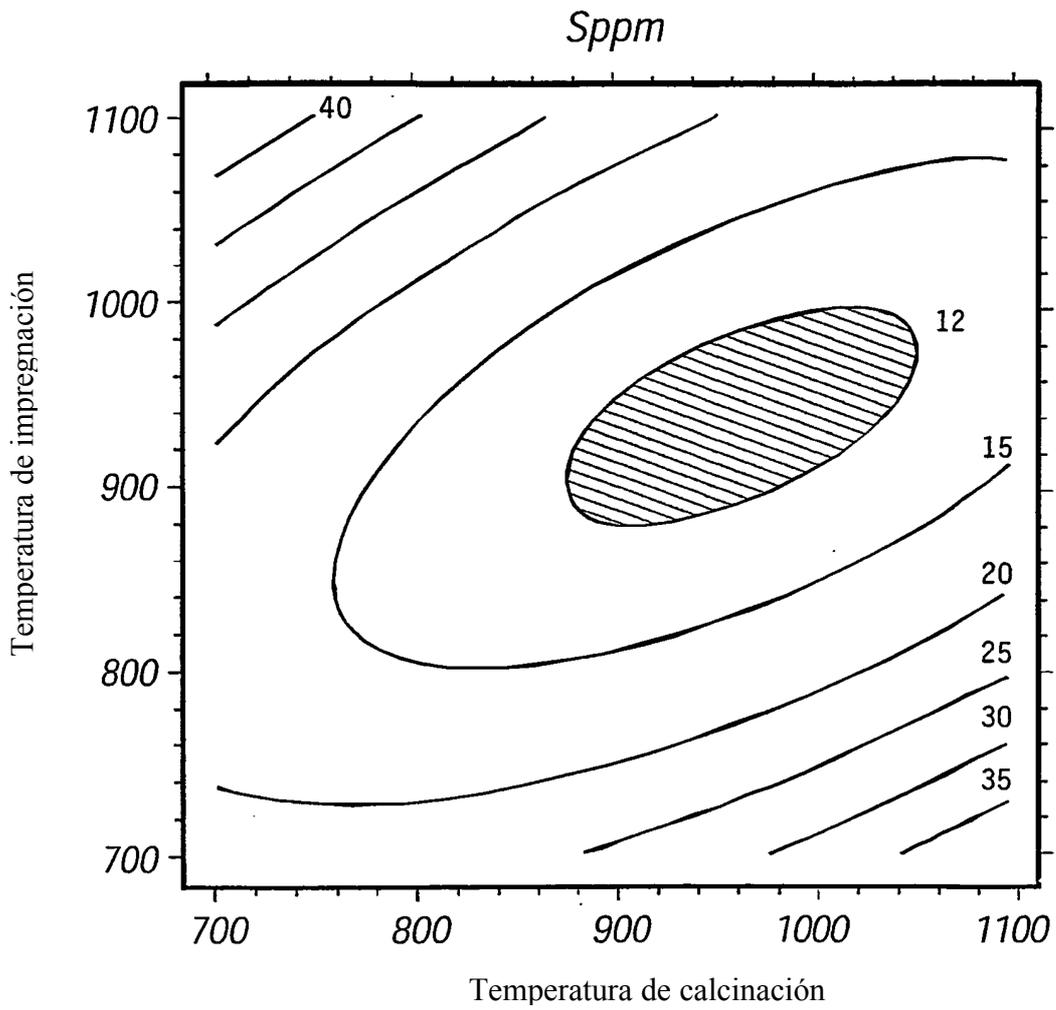


FIG. 5