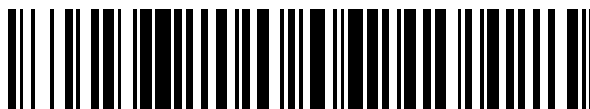


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 853**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

B01J 27/051 (2006.01)

B01J 27/049 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2005 E 05742671 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 1737933**

54 Título: **Catalizador de hidrotratamiento que contiene un metal del grupo V**

30 Prioridad:

22.04.2004 US 564409 P

09.07.2004 EP 04076994

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2016

73 Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (100.0%)

BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10

3818 LH AMERSFOORT, NL

72 Inventor/es:

EIJSBOUTS, SONJA;

SOLED, STUART LEON y

MISEO, SABATO

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 556 853 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

Catalizador de hidrotratamiento que contiene un metal del grupo V

- 5 La presente invención se refiere a un catalizador adecuado para el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, que contiene un componente de metal del grupo VIB, un componente de metal del grupo VIII y un componente de metal del grupo V. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar tal catalizador, y a su uso en hidrotratamiento.
- 10 En general, el objeto del hidrotratamiento de manera catalítica de alimentaciones que contienen hidrocarburos es la eliminación de impurezas. Son impurezas comunes los compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno. La eliminación al menos parcial de tales impurezas de una alimentación garantizará que, cuando se quema el producto final, se liberará menos cantidad de óxidos de azufre y/o óxidos de nitrógeno, perjudiciales para el medio ambiente. Además, los compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno son tóxicos para muchos de los catalizadores empleados en la industria del petróleo para convertir alimentaciones en productos listos para usar. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen catalizadores de craqueo, catalizadores de hidrocrqueo y catalizadores de reformado. Por tanto, es habitual que las alimentaciones se sometan a un hidrotratamiento catalítico antes de procesarse, digamos, en una unidad de craqueo. El hidrotratamiento catalítico implica poner en contacto una alimentación con hidrógeno a temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador de hidrotratamiento. En este procedimiento, los compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno presentes en la alimentación se convierten en sulfuro de hidrógeno y amoníaco fácilmente eliminables.
- 15 Debido a que los requerimientos con respecto al contenido en azufre y nitrógeno legalmente permitido en combustibles son cada vez más estrictos, existe la necesidad continuada de catalizadores de hidrotratamiento con actividad mejorada. Además, a un contenido en azufre final dado, un catalizador más activo hará posible funcionar con condiciones de procedimiento más suaves (ahorro de energía) o aumentar la vida útil de un catalizador entre regeneraciones (duración de ciclo).
- 20 La patente estadounidense n.º 5.275.994 describe una composición de catalizador que contiene azufre adecuada para el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos y que comprende un componente de metal del grupo VIII, un componente de metal del grupo VIB y un componente de metal del grupo V. Este catalizador trimetalico está soportado necesariamente sobre sílice o alúmina y se caracteriza preferiblemente porque comprende menos del 28% en peso de los componentes de metal (calculados como óxidos). En la preparación del catalizador, el componente de metal del grupo V se añade necesariamente como un alcóxido en un entorno libre de agua y el catalizador en su totalidad se calcina preferiblemente a una temperatura de al menos 500°C. Según la normativa, se ha mostrado que la actividad de estos catalizadores en pruebas que usan gasóleo de destilación directa líquido es baja.
- 25 El documento EP 1029592 se refiere a un catalizador para tratamiento de hidrogenación en el que Mo-Ni, Mo-Co o similar está soportado sobre un soporte de tipo alúmina, y a un método para tratamiento de hidrogenación de aceite pesado que usa el mismo. Más específicamente, se refiere al catalizador que muestra un patrón de difracción de rayos X específico, y a un método para tratamiento de hidrogenación de aceite pesado que usa el mismo.
- 30 El documento US 2.946.738 se refiere a la hidrosulfuración de una alimentación de hidrocarburos que sustancialmente no contiene metales, tal como gasóleos de vacío, gasóleos vírgenes, aceites cíclicos, se lleva a cabo en una etapa de puesta en contacto con hidrógeno y un catalizador de un metal del grupo VI-B y/o el grupo VIII que también contiene el 0,1-15 por ciento en peso de un metal del grupo VB. Se inyecta agua, en forma de o bien líquido o bien vapor, en la reacción de desulfuración para realizar un enfriamiento y potenciar la actividad del catalizador.
- 35 El documento US 3.720.602 se refiere a un catalizador de conversión de hidrocarburos mejorado. Un aspecto específico de la invención se refiere a un método de preparación de un catalizador de conversión de hidrocarburos mejorado particularmente adecuado para el hidrocrqueo de gasóleos pesados, tales como un catalizador que consiste esencialmente en una mezcla reducida y sulfurada de los óxidos de vanadio, cobalto y molibdeno que contienen sulfuros de metal depositados sobre alúmina activa porosa. El documento US 6.231.750 se refiere a la invención que proporciona un catalizador de hidrocrqueo que comprende al menos una matriz mineral, al menos una zeolita beta, al menos un elemento del grupo VB o al menos una fase de sulfuro mixto que comprende azufre, opcionalmente al menos un elemento del grupo VIB o el grupo VIII, opcionalmente al menos un elemento seleccionado del grupo formado por silicio, boro o fósforo, y opcionalmente al menos un elemento del grupo VIIA.
- 40 El documento WO 0041810 se refiere a un procedimiento para preparar una composición de catalizador que comprende partículas de catalizador a granel que comprenden al menos un metal del grupo VIII que no es noble y al menos dos metales del grupo VIB, procedimiento que comprende combinar y hacer reaccionar al menos un componente de metal del grupo VIII que no es noble con al menos dos componentes de metal del grupo VIB en presencia de un líquido prótico, con al menos uno de los componentes de metal restantes al menos parcialmente en estado sólido durante todo el procedimiento. La invención se refiere además a una composición de catalizador que
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

puede obtenerse mediante dicho procedimiento y al uso del mismo en aplicaciones de hidroprocesamiento.

El documento WO 2005/105959 se refiere a un procedimiento para producir productos líquidos a través del hidroprocesamiento de corrientes de alimentación hidrocarbonadas en presencia de un catalizador de hidroprocesamiento de metal a granel.

El documento US 6.071.402 describe un catalizador para el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos que contiene sulfuros mixtos de un componente de metal del grupo VIB, un componente de metal del grupo V, y opcionalmente un componente de metal del grupo VIII. Esta publicación describe catalizadores masivos que comprenden el 0,01-100%, preferiblemente del 0,05% al 100%, más preferiblemente del 0,1% al 100%, de al menos un sulfuro mixto, conteniendo además posiblemente el catalizador del 0 al 99,99%, preferiblemente del 0 al 99,95%, más preferiblemente del 0 al 99,9%, de al menos un metal del grupo VIII. El catalizador soportado preferido de esta referencia comprende generalmente, en % en peso con respecto a la masa de catalizador total, del 1% al 99,9%, preferiblemente del 5% al 99,5%, más preferiblemente del 10% al 99%, de al menos un material de matriz, del 0,1% al 99%, preferiblemente del 0,5% al 95%, más preferiblemente del 1% al 90%, de al menos un sulfuro mixto de al menos un metal del grupo VB y al menos un metal del grupo VIB, conteniendo además posiblemente el catalizador del 0 al 30%, preferiblemente del 0 al 25%, más preferiblemente del 0 al 20%, de al menos un metal del grupo VIII. Si acaso está presente un componente de metal del grupo VIII en los catalizadores de esta referencia, está presente en cantidades limitadas. Más en particular, en el ejemplo 7 se prepara un catalizador que contiene 0,070 moles de molibdeno, 0,029 moles de niobio y 0,029 moles de níquel per 100 gramos de catalizador. Este catalizador tiene una razón Mo:Nb:Ni de 2,4:1:1. En los demás ejemplos, la cantidad de componente de metal del grupo VIII en relación con la cantidad de componentes de metal del grupo VIB y del grupo V es incluso menor.

Aunque los catalizadores descritos en esta referencia parecen funcionar de manera aceptable en el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, todavía existe la necesidad de un catalizador con actividad mejorada en la hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrogenación de componentes aromáticos de alimentaciones de hidrocarburos. En particular, existe la necesidad de un catalizador que combine una alta actividad de hidrodesulfuración con una alta actividad en la conversión de componentes aromáticos.

Se ha encontrado ahora que si el componente de metal del grupo VIII constituye una cantidad especificada de los componentes de metal totales presentes en el catalizador, se obtiene un catalizador con una actividad aumentada.

Por tanto, la presente invención se refiere a un catalizador que contiene azufre adecuado para el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, que comprende un componente de metal del grupo VIB seleccionado de molibdeno, tungsteno, y mezclas de los mismos, un componente de metal del grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tantalio, y mezclas de los mismos, y un componente de metal del grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro, y mezclas de los mismos, constituyendo los componentes de metal (calculados como óxidos) al menos el 50% en peso del catalizador, en la que la razón molar entre los componentes de metal satisface la siguiente fórmula:

$$(\text{Grupo VIB} + \text{grupo V}) : (\text{grupo VIII}) = 0,35\text{-}2:1.$$

Las indicaciones grupo V, grupo VIB y grupo VIII usadas en la presente memoria descriptiva corresponden a la Tabla Periódica de los Elementos aplicada por Chemical Abstract Services (sistema CAS).

Se prefiere que el molibdeno y/o el tungsteno constituyan al menos el 50% molar del total de metales del grupo VIB, más preferiblemente al menos el 70% molar, todavía más preferiblemente al menos el 90% molar. Puede preferirse especialmente que el metal del grupo VIB consista esencialmente en molibdeno y/o tungsteno.

Se prefiere que el niobio y/o el vanadio constituyan al menos el 50% molar del total de metales del grupo V, más preferiblemente al menos el 70% molar, todavía más preferiblemente al menos el 90% molar. Puede preferirse especialmente que el metal del grupo V consista esencialmente en niobio y/o vanadio.

Se prefiere que el níquel y/o el cobalto constituyan al menos el 50% molar del total de metales del grupo VIII que no son nobles, más preferiblemente al menos el 70% molar, todavía más preferiblemente al menos el 90% molar. Puede preferirse especialmente que el metal del grupo VIII que no es noble consista esencialmente en níquel y/o cobalto. Se prefiere particularmente el uso de níquel solo como componente de metal del grupo VIII.

Las composiciones de catalizador preferidas según la invención incluyen una composición de catalizador en la que los componentes de metales consisten esencialmente en molibdeno, níquel y vanadio, una composición de catalizador en la que los componentes de metal consisten esencialmente en molibdeno, níquel y niobio, una composición de catalizador en la que los componentes de metales consisten esencialmente en tungsteno, níquel y vanadio, y una composición de catalizador en la que los componentes de metal consisten esencialmente en tungsteno, níquel y niobio.

La figura 1 muestra un patrón de difracción de rayos X de polvo (a continuación en el presente documento XRD) para un catalizador preparado según la invención.

En el contexto de la presente memoria descriptiva las expresiones “consiste esencialmente en” y “que consiste esencialmente en” significan que la composición en cuestión contiene los componentes mencionados, pero puede contener metales contaminantes cuya presencia no puede evitarse de manera razonable.

5 La razón molar entre los componentes de metal en el catalizador según la invención satisface la fórmula (grupo VIB + grupo V):(grupo VIII) = 0,35-2:1. Preferiblemente, la razón entre la cantidad molar total de metal del grupo VIB y del grupo V y la cantidad molar de metal del grupo VIII es de al menos 0,5:1, más preferiblemente de al menos 0,6:1, y todavía más preferiblemente de al menos 0,75:1. La razón entre la cantidad molar total de metal del grupo VIB y del grupo V y la cantidad molar de metal del grupo VIII es preferiblemente como máximo de 1,5:1. Si la cantidad
10 molar total de metal del grupo VIB y del grupo V es demasiado alta en relación con la cantidad molar de metal del grupo VIII, la actividad del catalizador será insuficiente. Si la cantidad molar total de metal del grupo VIB y del grupo V es demasiado baja en relación con la cantidad molar de metal del grupo VIII, o, en otras palabras, la cantidad de componente de metal del grupo VIII es demasiado alta, el rendimiento del catalizador también será inadecuado. El funcionamiento dentro de los intervalos más preferidos proporciona catalizadores con una mayor actividad que
15 catalizadores con una composición dentro de intervalos menos preferidos.

La razón molar de metales del grupo VIB con respecto a metales del grupo V que no son nobles en el catalizador de la invención oscila generalmente entre 10:1-1:10 y preferiblemente entre 3:1-1:3.

20 La composición de catalizador comprende al menos el 50% en peso del total de componentes de metal del grupo VIB, del grupo V y del grupo VIII, calculados como óxidos basándose en el peso total de la composición de catalizador, preferiblemente, al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 90% en peso, calculados como óxidos. En lo anterior, los metales del grupo VIB se calculan como trióxidos, los metales del grupo VIII se calculan como monóxidos, y los metales del grupo V se
25 calculan como pentóxidos (por ejemplo, Nb₂O₅ y V₂O₅). La cantidad de metales del grupo VIB, metales del grupo V y metales del grupo VIII que no son nobles puede determinarse mediante AAS o ICP con el catalizador tras calcinación al aire a 500°C.

Además de los componentes de metal analizados anteriormente, la composición de catalizador según la invención también puede comprender componentes de catalizador convencionales como aglutinantes o materiales de soporte, componentes de craqueo, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, etc.

Ejemplos de aglutinantes y materiales de soporte adecuados son sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, titania-alúmina, zirconia, boria, arcillas catiónicas o arcillas aniónicas tales como saponita, bentonita, caolín, sepiolita o hidrotalcita, y mezclas de los mismos. Son componentes preferidos la sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, titania-alúmina, zirconia, bentonita, boria, y mezclas de los mismos, prefiriéndose especialmente sílice, sílice-alúmina y alúmina.

Ejemplos de componentes de craqueo adecuados son componentes de craqueo cristalinos tales como zeolitas, por ejemplo, ZSM-5, (ultra-estable) zeolita Y, zeolita X, los ALPO, los SAPO, MCM-41, componentes de craqueo amorfos tales como sílice-alúmina, y mezclas de los mismos. Quedará claro que algunos materiales, por ejemplo, sílice-alúmina, pueden actuar como aglutinante y componente de craqueo al mismo tiempo.

Si así se desea, la composición de catalizador puede comprender cualquier material adicional tal como compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen boro, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen flúor, metales de transición adicionales, metales de tierras raras, o mezclas de los mismos.

La composición de catalizador puede tener muchas formas diferentes. Las formas adecuadas incluyen polvos, esferas, cilindros, anillos y materiales polilobulados simétricos o asimétricos, por ejemplo material tri y cuadrilobulares. Las partículas que resultan de extrusión, formación de perlas o de gránulos tienen habitualmente un diámetro en el intervalo de 0,2 a 10 mm, y su longitud está asimismo en el intervalo de 0,5 a 20 mm. Estas partículas se prefieren generalmente. Los polvos, incluyendo los que resultan de, por ejemplo, secado por pulverización tiene generalmente una mediana del diámetro de partícula en el intervalo de 1 μm-100 μm, pero son posibles desviaciones de este intervalo general.

El catalizador según la invención es un catalizador que contiene azufre. El azufre puede estar presente en el catalizador en su totalidad o en parte en forma de sulfuros de metal. También puede estar presente en su totalidad o en parte en forma de un compuesto de azufre no unido a los componentes de metal. En este caso, el azufre se convertirá en sulfuros de metal durante el uso del catalizador en hidrotratamiento o durante una etapa de reducción/activación anterior en presencia de hidrógeno. El contenido en azufre del catalizador es generalmente de al menos el 8% en peso, más preferiblemente al menos el 15% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 20% en peso. El contenido en azufre del catalizador es generalmente como máximo del 70% en peso, preferiblemente como máximo del 60% en peso, dependiendo de la composición.

La cantidad total de azufre presente en el catalizador según la invención se selecciona generalmente para que corresponda al 70-200%, más preferiblemente el 80-150%, de la cantidad estequiométrica de azufre necesaria para

convertir los metales de hidrogenación en, MoS_2 , WS_2 , CrS , Co_9S_8 , Ni_3S_2 , FeS , NbS_2 , VS y TaS_2 respectivamente.

Tal como resultará evidente para el experto, cuando se usa el catalizador según la invención en el hidroprocesamiento de alimentaciones de hidrocarburos, los componentes de metal estarán presentes en forma sulfurada. Por tanto, una realización preferida de la presente invención es un catalizador en el que al menos parte de los componentes de metal están presentes en forma sulfurada. En este caso, se prefiere que el catalizador esté esencialmente libre de disulfuros de metal del grupo VIII que no es noble. Los metales del grupo VIII que no son nobles están presentes preferiblemente como (metal del grupo VIII que no es noble) $_a\text{S}_b$, estando a/b en el intervalo de 0,5-1,5, tal como puede determinarse mediante, por ejemplo, XRD. El molibdeno y el tungsteno están presentes preferiblemente al menos parcialmente en el catalizador sulfurado como disulfuros, tal como puede determinarse mediante, por ejemplo, XRD. El cromo, si presente, está presente preferiblemente al menos parcialmente como sulfuro (CrS o Cr_2S_3), tal como puede determinarse mediante, por ejemplo, XRD. El componente de metal del grupo V está presente preferiblemente al menos parcialmente como NbS_2 , V_2S_5 y TaS_2 , respectivamente.

Tal como se indicó anteriormente, el azufre en el catalizador que contiene azufre según la invención también puede estar presente en su totalidad o en parte en forma de un compuesto de azufre no unido a los componentes de metal. Por ejemplo, puede estar presente en forma de azufre elemental, en forma de compuestos de azufre orgánicos, o en forma de compuestos de azufre inorgánicos que no son sulfuros de los metales del grupo VI, el grupo V y componentes de metal del grupo VIII. En este caso, el catalizador que contiene azufre puede someterse a una etapa de activación para convertir los componentes de metal al menos parcialmente en sus sulfuros. La etapa de activación comprende generalmente poner en contacto el catalizador con hidrógeno a una temperatura de 100-600°C durante un periodo de tiempo adecuado. Puede llevarse a cabo una etapa de activación de este tipo *ex situ*, es decir, fuera de la unidad de hidroprocesamiento en la que se usará el catalizador, o *in situ*, es decir, en la unidad de hidroprocesamiento en la que se usará el catalizador.

A continuación se ejemplificarán diversos grupos de compuestos de azufre que pueden estar presentes en el catalizador que contiene azufre en los que el azufre no se ha unido aún al compuesto de metal en forma de un sulfuro de metal según la invención.

Los compuestos de azufre preferidos incluyen compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo mercapto. Dentro del grupo de mercapto-compuestos, los ácidos mercaptocarboxílicos representados por la fórmula general HS-R1-COOR , en la que R1 significa un grupo hidrocarbonado divalente con 1-10 átomos de carbono y R significa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen ácido mercaptoacético ($\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$), ácido beta-mercaptopropiónico ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$), mercaptoacetato de metilo ($\text{HS-CH}_2\text{-COOCH}_3$), 2-mercaptoacetato de etilo ($\text{HS-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$), 2-mercaptoacetato de etilhexilo ($\text{HS-CH}_2\text{-COOC}_8\text{H}_{17}$) y 3-mercaptopropionato de metilo ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$).

Otros compuestos preferidos dentro del grupo de mercapto-compuestos incluyen mercaptanos aminosustituidos representados por la fórmula general $\text{H}_2\text{N-R2-SH}$, en la que R2 significa un grupo hidrocarbonado divalente que tienen 1-15 átomos de carbono. Los ejemplos de estos compuestos incluyen 2-amino-etanotiol ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$) y 4-amino-tiofenol ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-SH}$).

Compuestos adicionales dentro del grupo de mercapto-compuestos son los dimercaptanos representados por la fórmula general HS-R3-SH , en la que R3 significa un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 1-15 átomos de carbono. Los ejemplos de estos compuestos incluyen etanoditio ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$) y 1,4-butanoditio ($\text{HS-(CH}_2)_4\text{-SH}$).

Los compuestos preferidos también incluyen tioácidos de fórmula R4-COSH , en la que R4 significa un grupo hidrocarbonado monovalente que tienen 1-15 átomos de carbono. Los ejemplos de estos compuestos incluyen ácido tioacético ($\text{CH}_3\text{-COSH}$) y ácido tiobenzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$). También pueden ser adecuados ditióácidos de fórmula HSOC-R5-COSH , en la que R5 es un grupo hidrocarbonado divalente con 1-15 átomos de carbono. Un ejemplo es ácido ditioadípico ($\text{HSOC-C}_4\text{H}_{10}\text{-COSH}$).

Los compuestos preferidos también incluyen mercaptoalcoholes de fórmula general R6S-R5-(OH)_n , en la que R5 representa un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 15 átomos de carbono o un grupo fenilo, R6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y n es 1 ó 2. Los ejemplos de estos compuestos incluyen 2-mercaptoetanol, 2-(metiltio)etanol, 2-(etiltio)etanol, 3-mercapto-2-butanol, 4-mercaptofenol, 2-(metiltio)fenol, 4-(metiltio)fenol, 2-(etiltio)fenol, 3-mercapto-1,2,-propanodiol, 3-metiltio-1,2, propanodiol y 3-etiltio-1,2, propanodiol.

Otros compuestos adecuados incluyen sulfóxidos de fórmula R7-SO-R8 , en la que R7 y R8 son grupos hidrocarbonados con 1-5 átomos de carbono. Un ejemplo es dimetilsulfóxido ($\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$).

El tiocianato de amonio y la tiourea también pueden ser compuestos útiles, como lo pueden ser los diversos ácidos ditiocarbámicos y las sales de los mismos, tales como ácido etilen-bisditiocarbámico y sus sales, y ácido

dimetilditiocarbámico y sus sales. Otros compuestos adecuados incluyen mercaptodiatiazoles y sus sales, tales como 2,5-dimercapto-1,3,4-diatiazoles y sus sales.

Otros compuestos que pueden ser útiles son los polisulfuros de fórmula R9-Sx-R10, en la que x tiene un valor de 1-15 y R9 y R10 son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo ramificados, con 1-30 átomos de carbono. Compuestos relacionados son aquéllos con la fórmula HO-R11-Sx-R12-OH, en la que x tiene un valor de 1-15 y R11 y R12 son grupos alquilo con 1-8 átomos de carbono.

Los compuestos de azufre adicionales incluyen azufre elemental y compuestos de azufre inorgánicos como (NH₄)₂Sx.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar la composición de catalizador de la presente invención, que comprende combinar, de manera secuencial, o simultáneamente, un componente de un metal del grupo VIB seleccionado de molibdeno, tungsteno, y mezclas de los mismos, un componente de un metal del grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo, y mezclas de los mismos, un componente de un metal del grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro, y mezclas de los mismos, y un compuesto de azufre.

Es posible combinar todos estos componentes en una única etapa. También es posible combinar el compuesto de azufre con uno o más de los compuestos de metal y luego combinar el producto resultante con los otros compuestos de metal. Sin embargo, los materiales que contienen sulfuro pueden manipularse en una atmósfera inerte para impedir la oxidación. Por tanto, en una realización preferida del procedimiento de presente invención, en una primera etapa un componente de un metal del grupo VIB, un componente de un metal del grupo V y un componente de un metal del grupo VIII se combinan para formar un producto estable frente al oxígeno seguido por combinar el producto estable frente al oxígeno con un compuesto de azufre.

Existen diversas maneras en las que pueden combinarse un componente de un metal del grupo VIB, un componente de un metal del grupo V y un componente de un metal del grupo VIII.

En un primer procedimiento, los componentes de metal se combinan y se hacen reaccionar en presencia de un líquido prótico, tras lo cual se aísla y se seca la composición resultante. Puede usarse cualquier líquido prótico que no interfiera en la reacción. Los líquidos adecuados incluyen agua, ácidos carboxílicos, alcoholes inferiores tales como etanol y propanol y mezclas de los mismos. Se prefiere el uso de agua.

Los al menos tres componentes de metal usados en el procedimiento según la invención, concretamente al menos un componente de metal del grupo VIII, al menos un componente de metal del grupo VIB y al menos un componente de metal del grupo V pueden estar en estado de soluto o al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención. Por tanto, la reacción puede implicar tres componentes de soluto, dos componentes de soluto y un componente al menos parcialmente sólido, un componente de soluto y dos componentes al menos parcialmente sólidos, y tres componentes al menos parcialmente sólidos. La reacción puede implicar precipitación y, dependiendo del estado de los diversos componentes, también disolución y nueva precipitación. Generalmente, existen dos maneras posibles de poner en contacto los componentes de metal entre sí, concretamente combinando y haciendo reaccionar los componentes de metal en disolución para formar un precipitado (a continuación en el presente documento designada como la "ruta en disolución"), o combinando y haciendo reaccionar los componentes de metal en presencia de un líquido prótico con al menos uno de los componentes de metal restantes al menos parcialmente en estado sólido (a continuación en el presente documento designada como la "ruta en estado sólido").

En la ruta en disolución, los componentes de metal están completamente disueltos cuando se combinan y/o hacen reaccionar para formar un precipitado. Es posible, por ejemplo, combinar los componentes de metal cuando ya están en estado disuelto y hacerlos reaccionar para formar un precipitado. Sin embargo, también es posible combinar uno o más de los componentes de metal que están parcialmente o por completo en estado sólido con componentes de metal adicionales mientras se garantiza que los componentes de metal que están parcialmente o por completo en estado sólido se disolverán cuando estén presentes en la mezcla de reacción. En otras palabras, al menos una vez durante el procedimiento de la ruta en disolución, todos los componentes de metal deben estar presentes completamente como una disolución.

Puede realizarse la precipitación mediante, por ejemplo,

(a) el cambio del pH durante o tras la combinación de las disoluciones de componente de metal a un valor tal que se induce precipitación;

(b) la adición de un agente de complejación durante o tras la combinación de las disoluciones de componente de metal, agente de complejación que forma un complejo con uno o más de los metales para impedir la precipitación de los metales, y después de eso el cambio de condiciones de reacción, tales como temperatura o pH, de tal manera que el agente de complejación libera los metales para la precipitación;

(c) el ajuste de la temperatura durante o tras la combinación de las disoluciones de componente de metal a un valor

tal que se induce precipitación;

(d) la disminución de la cantidad de disolvente durante o tras la combinación de las disoluciones de componente de metal de tal manera que se induce precipitación;

(e) la adición de un no disolvente durante o tras la combinación de las disoluciones de componente de metal para inducir la precipitación del mismo, significando un no disolvente que el precipitado es esencialmente insoluble en este disolvente;

(f) la adición de un exceso de cualquiera de los componentes en tal medida que se induce precipitación.

El ajuste del pH en, por ejemplo, la opción (a) o (b) puede realizarse añadiendo una base o un ácido a la mezcla de reacción. Sin embargo, también es posible añadir compuestos que tras aumentar la temperatura se descompondrán en iones hidróxido o iones H^+ , que aumentan y disminuyen el pH, respectivamente. Ejemplos de compuestos que se descompondrán tras aumentar la temperatura y de ese modo aumentan o disminuyen el pH son urea, nitritos, cianato de amonio, hidróxido de amonio y carbonato de amonio.

La ruta en estado sólido comprende combinar y hacer reaccionar los componentes de metal, con al menos uno de los componentes de metal restantes al menos parcialmente en estado sólido. Más en particular, comprende añadir los componentes de metal entre sí y simultáneamente y/o después de eso hacerlos reaccionar. Por consiguiente, en la ruta en estado sólido al menos un componente de metal se añade al menos parcialmente en estado sólido y este componente de metal permanece al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción. El término "al menos parcialmente en estado sólido" en este contexto significa que al menos parte del componente de metal está presente como componente de metal sólido y, opcionalmente, otra parte del componente de metal está presente como una disolución en el líquido prótico. Un ejemplo típico de esto es una suspensión de un componente de metal en un líquido prótico, en la que el metal está presente al menos parcialmente como un sólido, y opcionalmente parcialmente disuelto en el líquido prótico.

Es posible preparar en primer lugar una suspensión de un componente de metal en el líquido prótico y añadir, simultáneamente o de manera sucesiva, disolución/disoluciones y/o suspensión/suspensiones adicional(es) que comprende(n) componente(s) de metal disuelto(s) y/o suspendido(s) en el líquido prótico. También es posible combinar en primer lugar disoluciones o bien simultáneamente o bien de manera sucesiva y añadir posteriormente suspensión/suspensiones y opcionalmente disolución/disoluciones adicional(es) o bien simultáneamente o bien de manera sucesiva.

Siempre que al menos un componente de metal esté al menos parcialmente en estado sólido durante la ruta en estado sólido, el número de componentes de metal que están al menos parcialmente en estado sólido no es crítico. Por tanto, es posible que todos los componentes de metal se combinen en la ruta en estado sólido que va a aplicarse al menos parcialmente en estado sólido. Alternativamente, un componente de metal que está al menos parcialmente en estado sólido puede combinarse con un componente de metal que está en estado de soluto. Por ejemplo, uno de los componentes de metal se añade al menos parcialmente en estado sólido y, por ejemplo, al menos dos y preferiblemente dos componentes de metal se añaden en estado de soluto. En otra realización, por ejemplo, dos componentes de metal se añaden al menos parcialmente en estado sólido y al menos uno y preferiblemente un componente de metal se añade en estado de soluto.

Que un componente de metal se añada "en estado de soluto" significa que toda la cantidad de este componente de metal se añade como una disolución en el líquido prótico.

Tal como quedará claro a partir de lo anterior, es posible añadir el componente de metal del grupo VIII, el componente de metal del grupo V y el componente de metal del grupo VIB de diversas maneras: a diversas temperaturas y pH, en disolución, en suspensión, humectado o tal cual, simultáneamente o de manera secuencial. Debe observarse que se prefiere no emplear componentes de metal que contienen sulfuro durante la combinación de los componentes de metal, ya que estos componentes y los productos resultantes no son estables en presencia de oxígeno, lo que implica que todas las etapas del procedimiento posteriores a la adición de este componente de metal, incluso aquéllas a una menor temperatura, tendrán que llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte si ha de evitarse que resulte el material.

Los componentes de metal del grupo VIII solubles en agua adecuados que van a usarse en el procedimiento de la invención incluyen sales, tales como nitratos, nitratos hidratados, cloruros, cloruros hidratados, sulfatos, sulfatos hidratados, formiatos, acetatos o hipofosfito. Los componentes de níquel y cobalto solubles en agua adecuados incluyen nitratos, sulfatos, acetatos, cloruros, formiatos o mezclas de los mismos así como hipofosfito de níquel. Los componentes de hierro solubles en agua adecuados incluyen acetato, cloruro, formiato, nitrato, sulfato de hierro o mezclas de los mismos.

Los componentes de metal del grupo VIB solubles en agua adecuados incluyen sales de metal del grupo VIB tales como monomolibdatos y tungstatos de amonio o metal alcalino así como isopoli-compuestos de molibdeno y

tungsteno solubles en agua, tales como ácido metatúngstico, o heteropolicompuestos de molibdeno o tungsteno solubles en agua que comprenden además, por ejemplo, P, Si, Ni, o Co o combinaciones de los mismos. Se proporcionan isopoli- y heteropolicompuestos solubles en agua adecuados en Molybdenum Chemicals, Chemical data series, Bulletin Cdb-14, febrero de 1969 y en Molybdenum Chemicals, Chemical data series, Bulletin Cdb-12a-revised, noviembre de 1969. Los compuestos de cromo solubles en agua adecuados incluyen cromatos, isopolicromatos y sulfato de amonio y cromo.

Los componentes de metal del grupo V solubles en agua adecuados que van a usarse en el procedimiento de la invención incluyen sales y ácidos solubles en agua tales como sulfato de vanadio, heteropoliácidos de vanadio, ácido nióbico, NbOCl_3 y ácido tantálico.

Si el líquido prótico es agua, los componentes de metal del grupo VIII adecuados que están al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden componentes de metal del grupo VIII con una baja solubilidad en agua tales como citratos, oxalatos, carbonatos, hidroxi-carbonatos, hidróxidos, fosfatos, fosfuros, aluminatos, molibdatos, tungstatos, óxidos, o mezclas de los mismos. Se prefieren los oxalatos, citratos, carbonatos, hidroxi-carbonatos, hidróxidos, fosfatos, molibdatos, tungstatos, óxidos, o mezclas de los mismos, siendo los más preferidos los hidroxi-carbonatos y carbonatos. Generalmente, la razón molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carbonato en el hidroxi-carbonato se encuentra en el intervalo de 0-4, preferiblemente 0-2, más preferiblemente 0-1 y lo más preferiblemente 0,1-0,8.

Si el líquido prótico es agua, los componentes de metal del grupo VIB adecuados que están al menos parcialmente en estado sólido durante la puesta en contacto comprenden componentes de metal del grupo VIB con una baja solubilidad en agua, tales como di- y trióxidos, carburos, nitruros, sales de aluminio, ácidos, o mezclas de los mismos. Componentes de metal del grupo VIB preferidos que están al menos parcialmente en estado sólido durante la puesta en contacto son di- y trióxidos, ácidos, y mezclas de los mismos. Los componentes de molibdeno adecuados incluyen di- y trióxido de molibdeno, carburo de molibdeno, nitruro de molibdeno, molibdato de aluminio, ácidos molíbdicos (por ejemplo, H_2MoO_4), fosfomolibdato de amonio, o mezclas de los mismos, prefiriéndose el ácido molíbdico y di- y trióxido de molibdeno. Los componentes de tungsteno adecuados incluyen di- y trióxido de tungsteno, carburo de tungsteno, ácido orto-túngstico ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nitruro de tungsteno, tungstato de aluminio (también meta- o politungstato), fosfotungstato de amonio, o mezclas de los mismos, prefiriéndose el ácido orto-túngstico y di- y trióxido de tungsteno.

Si el líquido prótico es agua, los componentes de metal del grupo V adecuados que están al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden componentes de metal del grupo V con una baja solubilidad en agua tales como óxidos, siliciuros, fosfuros y boruros.

Está muy dentro del alcance que el experto seleccione compuestos solubles o insolubles adecuados, tal como pueda requerir el caso.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, el material que estará al menos parcialmente en estado sólido durante todo el procedimiento tiene una solubilidad de menos de 0,05 mol/100 ml de disolvente (18°C).

Si así se desea, un material seleccionado del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, componentes de craqueo, o mezclas de los mismos puede añadirse antes de, durante la combinación y reacción de los componentes de metal y/o de manera posterior a esto. Estos materiales se designarán como "materiales de soporte" a continuación.

El material de soporte puede añadirse antes de la puesta en contacto de los componentes de metal mediante, por ejemplo, su combinación con uno o más pero no todos los componentes de metal o viceversa, y mediante la combinación posteriormente de la mezcla con los componentes de metal no añadidos aún o bien simultáneamente o bien de manera sucesiva. El material de soporte puede añadirse durante la puesta en contacto de los componentes de metal mediante, por ejemplo, la combinación simultáneamente del material de soporte y los componentes de metal o mediante la combinación en primer lugar de los componentes de metal o bien simultáneamente o bien de manera sucesiva y luego la adición del material de soporte durante la reacción de los componentes de metal combinados. El material de soporte puede añadirse de manera posterior a la puesta en contacto de los componentes de metal mediante, por ejemplo, su adición directamente a la mezcla de reacción obtenida tras la reacción de los componentes de metal o mediante su adición tras cualquiera de las etapas de procedimiento adicionales que se analizarán en detalle a continuación. Preferiblemente, el material de soporte se añade de manera posterior a la puesta en contacto de los componentes de metal. Opcionalmente, la composición de catalizador resultante tras combinar y hacer reaccionar los componentes de metal puede someterse a una separación sólido-líquido antes de formarse un material compuesto con los materiales de soporte, por ejemplo, filtración. Tras la separación sólido-líquido, puede llevarse a cabo una etapa de lavado. Además, es posible tratar térmicamente la composición de catalizador antes de formarse un material compuesto con los materiales de soporte. Los materiales de soporte pueden añadirse en cualquier forma adecuada, por ejemplo, en estado seco, tratarse térmicamente o no, en estado humectado y/o en suspensión, como torta de filtración y/o como disolución.

Opcionalmente, el procedimiento de la presente invención puede comprender las etapas de procedimiento adicionales de secado por pulverización, secado (instantáneo), molienda, amasado, mezclado en suspensión, mezclado en seco o en húmedo, conformación y/o calcinación. Mezclado en seco significa mezclar la composición de catalizador en estado seco con cualquiera de los materiales anteriores en estado seco. Mezclado en húmedo, por ejemplo, comprende mezclar la torta de filtración húmeda que comprende la composición de catalizador y opcionalmente cualquiera de los materiales anteriores como polvos o la torta de filtración húmeda para formar una pasta homogénea de la misma. Conformación comprende, por ejemplo, extrusión, formación de gránulos, formación de perlas y/o secado por pulverización.

Se prefiere generalmente que el procedimiento según la invención comprenda una etapa de conformación. La etapa de conformación se lleva a cabo preferiblemente tras la combinación y reacción de los componentes de metal. Si un material de soporte va a añadirse en el procedimiento según la invención, se añade preferiblemente antes de que se lleve a cabo la etapa de conformación.

Si así se desea, el producto resultante de la combinación del componente de metal del grupo VIII, el componente de metal del grupo VIB y el componente de metal del grupo V puede someterse a una etapa de calcinación. Esta etapa de calcinación, si se aplica, se llevará a cabo generalmente a una temperatura de 100-600°C, más en particular 150-400°C, todavía más en particular 250-350°C. El tiempo de calcinación varía generalmente entre 0,5 y 48 horas. La calcinación puede llevarse a cabo en un gas inerte tales como nitrógeno, o en un gas que contiene oxígeno, tal como aire u oxígeno puro, opcionalmente en presencia de vapor de agua. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno.

Tal como se indicó anteriormente, se prefiere que se incorpore azufre en la composición de catalizador tras combinar los diversos componentes de metal para formar un producto. Existen diversas maneras para hacer esto. Es posible, por ejemplo, poner en contacto el catalizador con uno o más de los compuestos de azufre descritos anteriormente, por ejemplo, poniendo en contacto el producto con un líquido que contiene azufre. Tal líquido puede ser la forma líquida de un componente de azufre. También puede ser una disolución de un compuesto de azufre. Para el azufre elemental es posible incorporar el azufre en el catalizador mediante fusión o sublimación. También es posible sulfurar el producto en fase gaseosa poniéndolo en contacto con un gas que contiene azufre como H₂S. Finalmente, también es posible sulfurar el catalizador poniéndolo en contacto con una alimentación de hidrocarburos que contiene azufre, por ejemplo, una alimentación de hidrocarburos a la que se han añadido concentraciones conocidas de un compuesto que contiene azufre tal como disulfuro de dimetilo (DMDS). Dependiendo del método usado, la puesta en contacto del catalizador con un compuesto que contiene azufre puede llevarse a cabo *in situ* y/o *ex situ*. La puesta en contacto del producto con un componente de azufre gaseoso tal como H₂S puede realizarse *ex situ* o *in situ*. La puesta en contacto del producto con una alimentación de hidrocarburos que contiene azufre se realiza preferiblemente *in situ*. La puesta en contacto del catalizador con azufre elemental o con un compuesto de azufre líquido o disuelto tal como se describió anteriormente se realizará generalmente *ex situ*. En este caso, puede desearse sin embargo, someter el que material contiene azufre a una etapa de activación con hidrógeno tal como se describió anteriormente. La activación con hidrógeno puede realizarse *ex situ* o *in situ*.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, la indicación *in situ* se refiere a un procedimiento llevado a cabo en la unidad en la que se usará eventualmente el catalizador en el hidroprocesamiento de alimentaciones de hidrocarburos. A la inversa, *ex situ* se refiere a un procedimiento no llevado a cabo en el interior de tal unidad.

A continuación se aclararán dos realizaciones preferidas el procedimiento de preparación según la invención.

Una primera realización es un procedimiento que comprende las etapas sucesivas de combinar los componentes de metal en un líquido prótico, opcionalmente mezclar el producto resultante con un material de soporte, conformar la composición resultante, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión, opcionalmente calcinar la composición resultante, y combinar el producto resultante con un compuesto que contiene azufre. Una versión más preferida de esta realización comprende las etapas de combinar y hacer reaccionar los componentes de metal en un líquido prótico, aislar el producto de reacción, opcionalmente mezclar la composición de catalizador resultante con un material de soporte, conformar la composición resultante, por ejemplo, mediante secado por pulverización o extrusión, calcinar la composición resultante, y sulfurar el material resultante.

Uso según la invención

La composición de catalizador según la invención puede usarse en prácticamente cualquier procedimiento de hidroprocesamiento para tratar una pluralidad de alimentaciones en condiciones de reacción que varían ampliamente, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 200° a 450°C, presiones de hidrógeno en el intervalo de 5 a 300 bar y velocidades espaciales (LHSV) en el intervalo de 0,05 a 10 h⁻¹. El término "hidroprocesamiento" en este contexto abarca todos los procedimientos en los que se hace reaccionar una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada, incluyendo hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesmetalización, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesparafinado, hidrocrackeo e hidrocrackeo en condiciones de presión suave, que se denomina comúnmente hidrocrackeo suave. La composición de catalizador de la invención es particularmente adecuada para el hidrotratamiento de materias

primas de hidrocarburos. Tales hidrotratamiento procedimientos comprenden, por ejemplo, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, y hidrodesaromatización de materias primas de hidrocarburos. Materias primas adecuadas son, por ejemplo, destilados medios, queroseno, nafta, gasóleos de vacío y gasóleos pesados. Pueden aplicarse condiciones de procedimiento convencionales, tales como temperaturas en el intervalo de 250°-450°C, presiones en el intervalo de 5-250 bar, velocidades espaciales en el intervalo de 0,1-10 h⁻¹ y razones de H₂/aceite en el intervalo de 50-2000 NI/I.

La presente invención se aclarará mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos o por los mismos.

Ejemplo 1: preparación de un catalizador que contiene molibdeno, vanadio, y níquel

Se preparó una composición de catalizador de la siguiente manera. Se combinaron 78 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 31 gramos de MoO₃ y 21 gramos de pentóxido de vanadio en un medio acuoso. Se envejeció la suspensión espesa durante la noche a 90°C con agitación. Se filtró la suspensión resultante y se mezcló la torta de filtración húmeda. Durante el mezclado, se aumentó la temperatura algo para reducir el contenido en agua de la mezcla para obtener una mezcla extruible. Entonces se extruyó la mezcla, y se secaron los materiales extruidos a 120°C y se calcinaron a 300°C. El material resultante contenía el 27,3% en peso de molibdeno, calculado como trióxido, el 20,4% en peso de vanadio, calculado como pentóxido de vanadio y el 52,2% en peso de níquel, calculado como óxido. La razón molar Mo:V:Ni en el producto final era de 0,27:0,33:1.

Ejemplo 2: preparación de un catalizador que contiene tungsteno, vanadio y níquel

Se preparó una composición de catalizador a partir de 65 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 18 gramos de pentóxido de vanadio y 45 gramos de ácido túngstico de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 anterior. El material resultante contenía el 29% en peso de tungsteno, calculado como trióxido, el 18,4% en peso de vanadio, calculado como pentóxido de vanadio y el 50,9% en peso de níquel, calculado como óxido. La razón molar W:V:Ni en el producto final es de 0,18:0,30:1.

Ejemplo 3: preparación de un catalizador que contiene molibdeno, niobio y níquel

Se preparó una composición de catalizador a partir de 72 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 32 gramos de Nb₂O₅·3H₂O y 29 gramos de trióxido de molibdeno de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 anterior. El material resultante contenía el 29,8% en peso de molibdeno, calculado como trióxido, el 26,0% en peso de niobio, calculado como pentóxido de niobio y 45% en peso de níquel, calculado como óxido. La razón molar Mo:Nb:Ni en el producto final era de 0,34:0,33:1.

Ejemplo 4: preparación de un catalizador que contiene tungsteno, niobio y níquel

Se preparó una composición de catalizador a partir de 61 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 27 gramos de Nb₂O₅·3H₂O y 42 gramos de ácido túngstico de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 anterior. El material resultante contenía el 39,5% en peso de tungsteno, calculado como trióxido, el 22,6% en peso de niobio, calculado como pentóxido de niobio y el 38,7% en peso de níquel, calculado como óxido. La razón molar de W:Nb:Ni en el producto final era de 0,32:0,33:1.

Ejemplo 5: pruebas

Se sometieron a prueba los catalizadores en un reactor tubular de flujo ascendente. Cada reactor tubular contenía 10 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC y se intercaló entre capas de partículas de SiC.

Antes de someterse a prueba, se sulfuraron previamente los catalizadores mediante sulfuración previa en fase líquida usando la alimentación descrita más adelante a la que se había añadido cantidades conocidas de disulfuro de dimetilo hasta un contenido en azufre total del 3,7% en peso. Entonces se sometieron a prueba los catalizadores sulfurados previamente en el hidrotratamiento de una materia prima diésel que tenía las propiedades mostradas en la tabla 1:

Tabla 1

S (% en peso)	1,2
N (peso en ppm)	84
Componentes aromáticos totales (% en peso)	27,8
Componentes aromáticos polinucleares (PNA) (% en peso)	11,7

Componentes monoaromáticos (% en peso)	16,5
Componentes diaromáticos (% en peso)	10,8
Componentes triaromáticos y superiores (% en peso)	0,8
Destilación simulada, norma ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	184°C
5% en vol.	218°C
10% en vol.	231°C
30% en vol.	265°C
50% en vol.	287°C
70% en vol.	310°C
90% en vol.	345°C
Punto de ebullición final	374°C

Se sometieron a prueba los catalizadores en las dos condiciones mostradas en la tabla 2:

Tabla 2

	Sulfuración previa	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	330	340
Presión (bar)	40	40	20
Razón de H ₂ con respecto a aceite (NI/I)	300	300	300
WHSV (1/h)	1,76	1,17	0,88
LHSV (1/h)	3,00	2,00	1,50

Se facilitan los resultados de prueba en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3

	Ejemplo 1 de NiMoV	Ejemplo 2 de NiWV	Ejemplo 3 de NiMoNb	Ejemplo 4 de NiWNB
<u>Condición 1</u>				
S de producto (ppm)	27	31	19	26
N de producto (ppm)	1,7	1,2	1,7	1,8
Componentes aromáticos totales (% en peso)	20,0	18,7	16,9	14,8
Componentes aromáticos polinucleares (% en peso)	0,9	1,0	0,4	0,7
Componentes monoaromáticos (% en peso)	19,1	17,7	16,5	14,1
Componentes diaromáticos (% en peso) 10,8	0,9	1,0	0,4	0,6
Componentes triaromáticos y superiores (% en peso)	0	0	0	0,1
<u>Condición 2</u>				
S de producto (ppm)	563	424	72	72
N de producto (ppm)	17,1	16,5	2,0	4,7
Componentes aromáticos totales (% en peso)	26,6	26,4	25,4	24,9
Componentes aromáticos polinucleares (% en peso)	4,2	4,3	2,1	4,0
Componentes monoaromáticos (% en peso)	22,4	22,1	23,3	20,9
Componentes diaromáticos (% en peso) 10,8	4,0	4,1	2,0	3,6
Componentes triaromáticos y superiores (% en peso)	0,2	0,2	0,1	0,4

Los resultados anteriores muestran que los catalizadores de esta invención son altamente activos en la eliminación de azufre y nitrógeno. Adicionalmente, la disminución de los componentes aromáticos polinucleares y componentes diaromáticos es particularmente sorprendente.

Ejemplos 6 a 10: Preparación de catalizadores que contiene tungsteno, niobio y níquel

Se prepararon composiciones de catalizador a partir de hidrox-carbonato de níquel, ácido níobico y ácido túngstico de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 anterior. Se combinaron el hidrox-carbonato de níquel, ácido níobico y ácido túngstico en un medio acuoso. Se envejeció la suspensión espesa durante la noche a 90°C con agitación. Se filtró la suspensión resultante y se mezcló la torta de filtración húmeda. Durante el mezclado, se aumentó la temperatura algo para reducir el contenido en agua de la mezcla para obtener una mezcla extruible. Entonces se extruyó la mezcla, y se secaron los materiales extruidos a 120°C y se calcinaron a 300°C.

La composición de los materiales resultantes y las razones molares de Ni:Nb:W se muestran en la tabla 4 a continuación. También se incluyen en esta tabla determinadas propiedades físicas de los catalizadores, concretamente su área superficial (SA), volumen de poros (pV) y mediana del diámetro de poro (MPD) y en la que BET representa Brunauer, Emmett y Teller, y Ads y Des son adsorción y desorción, respectivamente.

Tabla 4

CATALIZADOR FINAL	EJEMPLO 6 (COMPARATIVO)	EJEMPLO 7	EJEMPLO 8	EJEMPLO 9	EJEMPLO 10 (COMPARATIVO)
WO ₃ (% en peso)	26,7	40,0	45,2	51,3	53,2
NiO (% en peso)	55,7	37,9	28,3	18,0	13,5
Nb ₂ O ₅ (% en peso)	15,6	22,7	26,3	30,5	32,8
Razón molar Ni:Nb:W	1:0,16:0,15	1:0,34:0,34	1:0,52:0,51	1:0,95:0,92	1:1,36:1,27
N ₂ - SA-BET (m ² /g)	227	148	142	139	111
N ₂ - PV Ads (ml/g)	0,34	0,23	0,21	0,18	0,13
N ₂ - PV Des (ml/g)	0,35	0,24	0,23	0,18	0,14
N ₂ - AMPD (nm)	7,9	8,8	8,8	6,6	5,7
N ₂ - DMPD (nm)	6,1	7,2	7,5	5,4	4,4

Obviamente, una alta área superficial activa mejorará la actividad de un catalizador, pero igualmente un volumen de poros y diámetro de poro altos son requisitos previos para una alta actividad.

Ejemplo 11: Pruebas

Se sometieron a prueba los catalizadores en un reactor tubular de flujo ascendente. Cada reactor tubular contenía 10 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC y se intercaló entre capas de partículas de SiC.

Antes de someterse a prueba, se sulfuraron previamente los catalizadores mediante sulfuración previa en fase líquida usando la alimentación descrita más adelante a la que se había añadido cantidades conocidas de disulfuro de dimetilo hasta un contenido en azufre total del 3,7% en peso. Entonces se sometieron a prueba los catalizadores sulfurados previamente en el hidrotratamiento de una materia prima diésel que tenía las propiedades mostradas en la tabla 5:

Tabla 5

	MATERIA PRIMA DE GASÓLEO
Contenido en azufre (% en peso)	1,23
Contenido en nitrógeno (peso en ppm)	85
Componentes monoaromáticos (% en peso)	16,6
Componentes diaromáticos (% en peso)	11,1
Componentes diaromáticos y superiores (% en peso)	0,7
Componentes aromáticos totales (% en peso)	28,4
Destilación simulada, norma ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	180
5% en vol. (°C)	220

10% en vol. (°C)	232
20% en vol. (°C)	250
30% en vol. (°C)	262
40% en vol. (°C)	273
50% en vol. (°C)	284
60% en vol. (°C)	295
70% en vol. (°C)	307
80% en vol. (°C)	321
90% en vol. (°C)	341
95% en vol. (°C)	345
Punto de ebullición final	354

Se sometieron a prueba los catalizadores en las dos condiciones mostradas en la tabla 6 que son notablemente diferentes a las empleadas previamente (y mostradas en la tabla 2). Un experto habitual en la técnica reconocerá que la tabla 6 representa condiciones de hidrot ratamiento más difíciles y, por tanto, esperará menores conversiones que las mostradas anteriormente en la tabla 3.

5

Tabla 6

	Sulfuración previa	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	315	315	340
Presión (bar)	45	45	20
Razón de H ₂ con respecto a aceite (NI/I)	200	200	200
LHSV (1/h)	3,0	1,5	1,5

10 Se facilitan los resultados de prueba en la tabla 7 a continuación en la que RWA es actividad en peso relativa, HDN es hidrodeshidrogenación y HDS es hidrodeshulfuración.

Tabla 7

	EJEMPLO 6 (COMPARATIVO)	EJEMPLO 7	EJEMPLO 8	EJEMPLO 9	EJEMPLO 10 (COMPARATIVO)
<u>Condición 1</u>					
S de producto (ppm)	1364	655	1220	1086	2672
% de conversión	88,9	94,7	90,0	91,1	78,2
RWA HDS	168	265	181	195	100
N de producto (ppm)	2,1	0,5	1,6	6,4	19,0
% de conversión	97,4	99,4	98,0	92,2	76,9
RWA HDN	249	348	269	174	100
<u>Condición 2</u>					
S de producto (ppm)	703	324	343	120	870
% de conversión	94,3	97,4	97,2	99,0	92,9
RWA HDS	114	174	169	285	100
N de producto (ppm)	33	17	18	12	33
% de conversión	59,8	78,7	77,6	85,6	60,3
RWA HDN	99	168	162	210	100

15 Los resultados muestran que los catalizadores que tienen composiciones dentro del intervalo reivindicado son mejores que los que están justamente fuera de este intervalo.

Ejemplo 12

20 Se obtuvo el patrón de difracción de rayos X mostrado en la figura 1 mediante barrido de un catalizador preparado según el ejemplo 8. Se registraron los barridos de XRD usando un difractómetro de polvo convencional con filtro de K β de Ni y radiación K α de Cu. Los ajustes del generador eran de 40 kV, 40 mA y se utilizaron las siguientes

rendijas: rendija de divergencia y antidispersión V20, rendija de detector de 0,6 mm. Se empleó un intervalo de medición de $2\theta = 2,0 - 70,0^\circ$, un tamaño de escalón de $0,05^\circ$ y a una velocidad de medición de 2,0 segundos por escalón.

- 5 Tal como puede observarse a partir de la figura 1, se presentan cinco reflexiones que son iguales aproximadamente a $d = 2,6 \text{ \AA}$, $2,3 \text{ \AA}$, $2,2 \text{ \AA}$, $1,7 \text{ \AA}$ y $1,45 \text{ \AA}$. De estas, las reflexiones a $2,6$ y $1,7 \text{ \AA}$ son las más intensas. En comparación con patrones de XRD obtenidos para otros ejemplos preparados según la invención (no mostrados), la ubicación exacta de las reflexiones depende algo de la composición química; sin embargo, los patrones se caracterizan por el hecho de que pueden indexarse como las reflexiones (100), (002), (101), (102) y (110) de una
- 10 celdilla unidad hexagonal con longitudes de eje de aproximadamente $2,9 - 3,0 \text{ \AA}$ y $4,6 - 4,7 \text{ \AA}$.

Esto es representativo de una fase metaestable con dispersión atómica, que fácil de sulfurar y, por tanto, catalíticamente activa. La ausencia de otros picos en el espectro de XRD muestra que las materias primas usadas en la preparación han reaccionado en efecto entre sí dentro del intervalo reivindicado.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador que contiene azufre adecuada para el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos, que comprende un componente de metal del grupo VIB seleccionado de molibdeno, tungsteno, y mezclas de los mismos, un componente de metal del grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo, y mezclas de los mismos, y un componente de metal del grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro, y mezclas de los mismos, constituyendo los componentes de metal (calculados como óxidos) al menos el 50% en peso del catalizador, en la que el catalizador es un catalizador que contiene azufre, en la que la razón molar entre los componentes de metal satisface la siguiente fórmula:

$$(\text{Grupo VIB} + \text{grupo V}) : (\text{grupo VIII}) = 0,35\text{-}2:1.$$
2. Composición de catalizador según la reivindicación 1 en la que la razón entre la cantidad molar total de metal del grupo VIB y del grupo V y la cantidad molar de metal del grupo VIII es de al menos 0,6:1, preferiblemente de al menos 0,75:1 y como máximo de 1,5:1.
3. Composición de catalizador según la reivindicación 1 ó 2, en la que los componentes de metal constituyen al menos el 70% en peso de la composición de catalizador, calculados como óxidos, y preferiblemente al menos el 90% en peso.
4. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el vanadio y/o el niobio constituyen al menos el 50% molar del total de los componentes de metal del grupo V, preferiblemente al menos el 70% molar, más preferiblemente al menos el 90% molar, lo más preferiblemente sustancialmente todos los componentes de metal del grupo V.
5. Composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cobalto y el níquel constituyen al menos el 50% molar del total de componentes de metal del grupo VIII, preferiblemente al menos el 70% molar, más preferiblemente al menos el 90% molar, lo más preferiblemente sustancialmente todos los componentes de metal del grupo VIII.
6. Composición de catalizador según la reivindicación 5, caracterizada porque el níquel constituye sustancialmente todos los componentes de metal del grupo VIII.
7. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende combinar, de manera secuencial, o simultáneamente, un componente de metal del grupo VIB seleccionado de molibdeno, tungsteno, y mezclas de los mismos, un componente de metal del grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo, y mezclas de los mismos, un componente de metal del grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro, o mezclas de los mismos, y un compuesto de azufre; en el que la cantidad de componente de metal del grupo VIB, del grupo V y del grupo VIII usada es aquella cantidad eficaz en la producción de una composición de catalizador en la que los componentes de metal (calculados como óxidos) constituyen al menos el 50% en peso del catalizador y la razón molar entre dichos componentes de metal del grupo VIB, del grupo V y del grupo VIII satisface la fórmula: $(\text{grupo VIB} + \text{grupo V}) : (\text{grupo VIII}) = 0,35\text{-}2:1.$
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que en una primera etapa un componente de metal del grupo VIB, un componente de metal del grupo V y un componente de metal del grupo VIII se combinan para formar un producto estable frente al oxígeno seguido por la combinación del producto resultante con un compuesto de azufre.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa de combinar el producto resultante con un compuesto de azufre incluye una etapa de sulfuración en la que al menos parte de los componentes de metal se convierten en sus sulfuros respectivos.

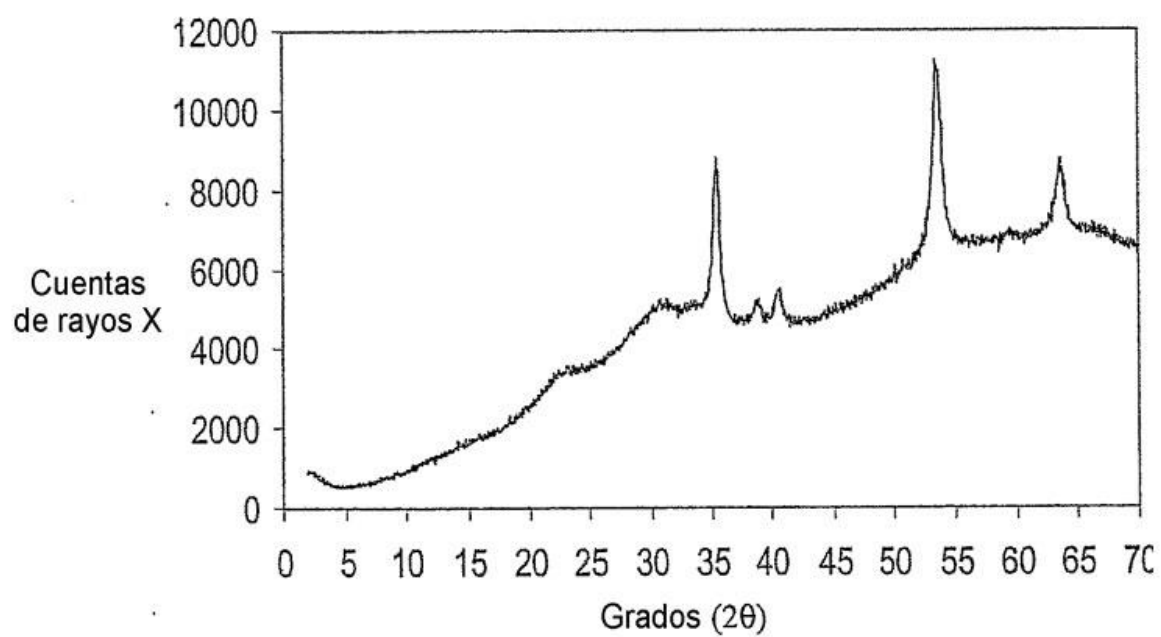


Fig. 1