

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 363**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/08** (2006.01)

**B01J 21/08** (2006.01)

**B01J 23/882** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2007 E 15164072 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2915868**

54 Título: **Catalizadores selectivos para la hidrodesulfuración de nafta**

30 Prioridad:

**17.01.2006 US 759433 P**

**13.06.2006 US 813089 P**

**13.06.2006 US 813296 P**

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

**26.06.2017**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (100.0%)**

**1545 Route 22 East P.O. Box 900 Clinton**

**Township**

**Annandale, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**TIMMER, SVEN, JOHAN y**

**WU, JASON**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 619 363 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**

Catalizadores selectivos para la hidrodesulfuración de nafta

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere a un catalizador para la hidrodesulfuración de nafta y a un método para la hidrodesulfuración de nafta usando dicho catalizador. Más particularmente, el catalizador comprende un componente de hidrogenación metálica de Co/Mo sobre un soporte de sílice que tiene una distribución de tamaño de poro definida y al menos un aditivo orgánico. El catalizador tiene alta actividad de deshidrosulfuración y saturación de olefinas mínima cuando se usa para hidrodesulfurar nafta.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 Las reglamentaciones ambientales obligan a la reducción de los niveles de azufre en la gasolina de motor (mogas). Por ejemplo, se espera que las reglamentaciones requieran niveles de azufre de mogas de 30 ppm o menos en 2006. En muchos casos, estos niveles de azufre se lograrán hidrotratando nafta producida de craqueo catalítico fluido (nafta catalítica de FCC), que es el mayor contribuyente al azufre en el grupo de mogas. Como el azufre en el mogas también puede conducir a rendimiento reducido de los convertidores catalíticos, se desea un objetivo de  
15 azufre de 30 ppm incluso en casos en los que las reglamentaciones permitieran un nivel más alto. Como resultado, se requieren técnicas que reduzcan el azufre en naftas catalíticas, mientras que al mismo tiempo minimicen la reducción de propiedades beneficiosas tales como el índice de octanaje.

El hidrotratamiento en lecho fijo convencional puede reducir el nivel de azufre de naftas craqueadas a niveles muy bajos. Sin embargo, tal hidrotratamiento también produce una pérdida significativa del índice de octanaje debido a la  
20 amplia reducción del contenido de olefina en la nafta, además de un excesivo consumo de hidrógeno durante el proceso de hidrotratamiento. Recientemente se han desarrollado procesos de hidrotratamiento selectivos para evitar tal saturación de olefinas y pérdida de índice de octanaje. Desafortunadamente, en tales procesos, el H<sub>2</sub>S liberado reacciona con las olefinas retenidas, formando azufre del mercaptano por inversión. Desafortunadamente, el H<sub>2</sub>S liberado en el proceso reacciona con las olefinas retenidas, formando azufre del mercaptano por inversión. Tales  
25 procesos pueden realizarse a intensidades que producen producto dentro de las reglamentaciones del azufre. Sin embargo, también se produce una pérdida significativa del índice de octanaje.

Un enfoque propuesto para preservar el índice de octanaje durante la eliminación de azufre es modificar el contenido de olefinas de la alimentación usando un catalizador de modificación de olefinas, seguido de contacto con un catalizador de HDS (patente de EE.UU. N.º 6.602.405). El catalizador de modificación de olefinas oligomeriza las  
30 olefinas.

Un método recientemente desarrollado de HDS es SCANfining, que es un proceso desarrollado por Exxon Mobil Corporation. El SCANfining se describe en el artículo de National Petroleum Refiners Association N.º AM-99-31 titulado "Selective Cat Naphtha Hydrofining with Minimal Octane Loss" y las patentes de EE.UU. N.º 5.985.136 y 6.013.598. Condiciones de SCANfining típicas incluyen procesos de una y dos etapas para la hidrodesulfuración de  
35 una materia prima de nafta. La materia prima se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración que comprende aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de MoO<sub>3</sub>; y aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso de CoO; y una relación atómica de Co/Mo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0; y una mediana del diámetro de poro de aproximadamente 60Å a aproximadamente 200Å.

El documento WO 96/41848 desvela un método para la hidrodesulfuración de nafta (utilizando un catalizador que comprende un soporte que tiene impregnado sobre él una sal de cobalto, una sal de molibdeno y un aditivo orgánico que comprende al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono, en el que el soporte puede estar compuesto por óxidos convencionales, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina ..., dando preferencia a la alúmina o la alúmina que contiene hasta un 10 % en peso de sílice, estando el volumen de poros del soporte en el intervalo de 0,5 a 1 ml/g y estando la mediana de los diámetros de poro del soporte en el intervalo de 7 a 15 nm.

45 Aún cuando SCANfining controla el grado de saturación de olefinas, mientras que logra un alto grado de HDS, todavía existe la necesidad de mejorar la selectividad del sistema de catalizador para reducir además el grado de saturación de olefinas, minimizando así además la pérdida de índice de octanaje mientras que al mismo tiempo se alcanza una alta actividad de hidrodesulfuración.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

50 La presente invención se refiere a un catalizador para la hidrodesulfuración de nafta y a un método para la hidrodesulfuración de nafta usando dicho catalizador. Un proceso no según la invención se refiere a un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método:

(i) impregnar un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en  
55

- 5 el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, con (a) una disolución acuosa de una sal de cobalto, (b) una disolución acuosa de una sal de molibdeno y (c) al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un precursor de catalizador;
- (ii) secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 350 °C para formar un precursor de catalizador secado; y
- (iii) opcionalmente sulfurar el precursor de catalizador secado, a condición de que el precursor de catalizador secado o catalizador no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS.
- 10 Este método se denomina el proceso de preparación directa. La impregnación de la sal de Co, la sal de Mo y el (los) aditivo(s) orgánico(s) puede hacerse en más de una etapa consecutiva en diverso orden y combinaciones. El precursor de catalizador secado se sulfura "opcionalmente". El proceso se refiere tanto al proceso de preparación del precursor de catalizador secado en forma no sulfurada, ya que ésta es la forma en la que el catalizador está normalmente comercialmente disponible, como también al proceso de preparación de un catalizador en su forma sulfurada activa. La expresión "precursor de catalizador", como se usa en toda la descripción, se usa para referirse a un catalizador en forma no sulfurada, ya que la sulfuración normalmente se realiza antes del uso en HDS. El uso de esta expresión, sin embargo, no excluye el hecho de que la forma no sulfurada del catalizador también tenga propiedades catalíticas.
- 15 Otro proceso no según la invención se refiere a un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método:
- 20 (i) impregnar un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, con (a) una disolución acuosa de una sal de cobalto y (b) una disolución acuosa de una sal de molibdeno para formar un primer precursor de catalizador;
- 25 (ii) secar el primer precursor de catalizador a una temperatura inferior a 350 °C para formar un primer precursor de catalizador secado;
- (iii) impregnar el primer precursor de catalizador secado con (c) al menos un aditivo orgánico, comprendiendo el aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un segundo precursor de catalizador;
- 30 (iv) opcionalmente secar el segundo precursor de catalizador a una temperatura inferior a aproximadamente 350 °C para formar un segundo precursor de catalizador secado y
- 35 (v) opcionalmente sulfurar el segundo precursor de catalizador, a condición de que el segundo precursor de catalizador secado no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS.
- Este método se denomina el proceso de post-impregnación o activación debido a que la impregnación con los aditivos puede aplicarse a cualquier catalizador comercialmente disponible o preparado que no comprende un aditivo y que todavía no ha sido sulfurado.
- 40 Otro proceso no según la invención se refiere a un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método:
- (i) regenerar un catalizador gastado que comprende un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, en el que se han impregnado una sal de cobalto y una sal de molibdeno, para formar un catalizador regenerado
- 45 (ii) impregnar el catalizador regenerado con al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un precursor de catalizador;
- 50 (iii) opcionalmente secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a aproximadamente 350 °C para formar un precursor de catalizador secado; y

(iv) opcionalmente sulfurar el precursor de catalizador secado, a condición de que el precursor de catalizador secado o catalizador no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS.

5 Este método se denomina el proceso de reactivación debido a que la impregnación con los aditivos puede aplicarse a un catalizador regenerado (gastado) para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta como se ha especificado, lo más preferentemente un catalizador que antes de uso en HDS había sido preparado con el método no según la presente invención.

10 La invención se refiere a un catalizador que comprende un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, teniendo dicho soporte de sílice impregnado en él una sal de cobalto, una sal de molibdeno y al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos. En particular, la invención se refiere a tal catalizador obtenible por cualquiera de los métodos anteriormente descritos según la invención.

15 La invención también se refiere además a un catalizador según la invención que ha sido sulfurado por sulfuración *in situ* o *ex situ*.

20 Otra realización se refiere a un método para la HDS de nafta que tiene un contenido de olefinas de al menos aproximadamente el 5 % en peso, basado en el peso de la nafta que comprende: (i) poner en contacto la nafta con un catalizador de HDS selectivo bajo condiciones de hidrodesulfuración, en el que el catalizador de HDS selectivo es como se ha desvelado anteriormente.

El catalizador de la invención, cuando se usa para la HDS de una nafta, muestra selectividad mejorada hacia la saturación de olefinas mientras que mantiene un alto nivel de HDS de la alimentación de nafta.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

25 La Figura 1 es un gráfico que muestra la actividad de HDS ( $k_{HDS}$ ) en función de la cantidad (% en peso) de aditivo orgánico para diferentes aditivos en comparación con un catalizador soportado en alúmina.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

30 El término "nafta" se refiere a la fracción de hidrocarburos de intervalo de ebullición medio o fracciones que son componentes principales de la gasolina, mientras que el término "nafta de FCC" se refiere a nafta preferida que ha sido producida por el muy conocido proceso de craqueo catalítico fluido. Las naftas que tienen un intervalo de ebullición medio son aquellas que tienen puntos de ebullición de 10 °C (es decir, de aproximadamente C<sub>5</sub>) a 232 °C (50 a 450 °F) a presión atmosférica, preferentemente de 21 °C a 221 °C (70 a 430 °F). La producción de nafta en un proceso de FCC sin hidrógeno añadido produce una nafta que es relativamente alta en olefinas y aromáticos. Otras naftas, tales como las naftas craqueadas con vapor y las naftas de coquizador, también pueden contener concentraciones relativamente altas de olefinas. Naftas olefinicas típicas tienen contenidos de olefina de al menos el 5 % en peso hasta el 60 % en peso, basado en el peso de la nafta, preferentemente del 5 % en peso al 40 % en peso; contenidos de azufre de 300 ppmp a 7000 ppmp, basadas en el peso de la nafta; y contenidos de nitrógeno de 5 ppmp a 500 ppmp, basadas en el peso de la nafta. Las olefinas incluyen olefinas de cadena abierta, olefinas cíclicas, dienos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefinicas. Debido a que las olefinas y aromáticos son componentes de índice de octanaje alto, la nafta olefinica generalmente presenta mayores índices de octanaje de investigación y de motores que la nafta hidrocraqueada. Mientras que las naftas olefinicas normalmente tienen un alto contenido de olefinas, también pueden contener otros compuestos, especialmente compuestos que contienen azufre y que contienen nitrógeno.

45 El catalizador para la eliminación selectiva de azufre con saturación de olefinas mínima de una nafta olefinica es un catalizador soportado en sílice que ha sido impregnado con (a) una sal de cobalto, (b) una sal de molibdeno, y (c) al menos un aditivo orgánico. El soporte de sílice contiene al menos 85 % en peso de sílice, basado en el soporte de sílice, preferentemente al menos 90 % en peso de sílice, especialmente al menos 95 % en peso de sílice. Ejemplos de soportes de sílice incluyen sílice, MCM-41, MCM-41 unido a sílice, sílice pirogénica, soportes silíceos modificados con óxido metálico y tierra de diatomeas.

50 El soporte de sílice tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g y 2,0 cm<sup>3</sup>/g, preferentemente entre 0,8 cm<sup>3</sup>/g y 1,0 cm<sup>3</sup>/g, o entre 1,0 cm<sup>3</sup>/g y 1,5 cm<sup>3</sup>/g, como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03. Por tanto, el soporte de sílice tiene una mediana de los tamaños de poro (mediana de los diámetros de poro) en el intervalo de 150 Angstroms a 2000 Angstroms, preferentemente de 150 Angstroms a 1000 Angstroms, más preferentemente de 200 Angstroms a 500 Angstroms, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03.

Soportes de sílice preferidos tienen una o varias de las siguientes características: (i) un área superficial determinada por adsorción de nitrógeno usando la ecuación de BET en el intervalo de 50 a 150 m<sup>2</sup>/g, preferentemente en el intervalo de 60 a 140 m<sup>2</sup>/g; (ii) una resistencia a la aglomeración de al menos 625 g/mm (35 lb/in), preferentemente en el intervalo entre 625 g/mm (35 lb/in) y 2144 g/mm (120 lb/in).

- 5 En una realización preferida separada, el soporte comprende además hasta 10 partes en peso, preferentemente hasta 5 partes en peso, de un material polimérico por 100 partes en peso de soporte. Convenientemente, el material orgánico es un material polimérico, por ejemplo un material orgánico seleccionado de poli(alcoholes vinílicos), celulosa, éteres de celulosa, tales como polímeros de metilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa, sílice coloidal, floridina, polvo de carbón, grafito, polioxitileno, cáscara de nuez mezclada o una mezcla de los mismos. En esta  
10 realización preferida, el soporte de sílice se prepara convenientemente por un método que comprende las etapas de (a) moldear partículas a partir de una mezcla obtenida de al menos una fuente de sílice, un medio líquido y al menos uno de los materiales poliméricos anteriormente mencionados; (b) secar las partículas moldeadas obtenidas en la etapa (a), preferentemente a una temperatura inferior a 200 °C; y (c) calentar las partículas moldeadas a una temperatura en el intervalo de 500 °C a 800 °C en presencia de vapor o una mezcla de vapor y aire. La etapa (c) se  
15 lleva a cabo convenientemente en una atmósfera que contiene al menos el 5 % en vol. de aire o en una atmósfera que contiene al menos el 10 % en vol. de vapor. También convenientemente, la mezcla que se moldea en la etapa (a) se obtiene combinando al menos un polvo de sílice y al menos un sol de sílice.

Aunque no se desea quedar ligado a teoría particular alguna, se propone que los soportes de sílice con grandes tamaños de poro y grandes diámetros de poro, cuando se combinan con el al menos un aditivo orgánico según la  
20 invención, conducen a catalizadores de HDS que tienen la selectividad deseada hacia la saturación de olefinas, mientras que se mantiene la actividad del catalizador de HDS para desulfurar la alimentación de nafta.

En otra realización, el soporte de sílice también puede doparse con metales de los grupos II-IV de la tabla periódica basada en el formato de la IUPAC que tiene los grupos I-XVIII, preferentemente de los grupos II y IV. Ejemplos de  
25 tales metales incluyen Zr, Mg, Ti. Véase, por ejemplo, The Merck Index, Duodécima Edición, Merck & Co., Inc., 1996.

Las sales de cobalto y de molibdeno usadas para impregnar el soporte de sílice pueden ser cualquier sal soluble en agua. Sales preferidas incluyen carbonatos, nitratos, heptamolibdato y similares. La expresión "sales de cobalto y de molibdeno solubles en agua" aquí también implica aquellos compuestos de cobalto y de molibdeno que pueden no ser solubles en agua pura, pero son solubles en la disolución de impregnación acuosa, por ejemplo debido a la  
30 presencia de un ácido, por ejemplo óxidos de cobalto y/o molibdeno en combinación con un ácido. La cantidad de sal es tal que el soporte de sílice contendrá del 2 % en peso al 8 % en peso, preferentemente del 3 % en peso al 6 % en peso de óxido de cobalto, basado en el catalizador, y del 8 % en peso al 30 % en peso, preferentemente del 10 % en peso al 25 % en peso de óxido de molibdeno, basado en el soporte.

El aditivo orgánico usado para la impregnación es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  
35 compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, preferentemente 2-15 átomos de carbono y más preferentemente 2-10 átomos de carbono y los (poli)éteres de estos compuestos. En general, se encontraron resultados muy buenos cuando el aditivo orgánico se elige del grupo que consiste en polihidroxialcanos o polihidroxialquenos que comprenden dos o más grupos hidroxilo y entre 1 y 4 átomos de carbono por grupo hidroxilo y policondensados (poliéteres) de los mismos.

Ejemplos de aditivos adecuados incluyen alcoholes alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetilopropano, etc. éteres de estos compuestos incluyen dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tributilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapentilenglicol. Estos compuestos también incluyen poliéteres tales como polietilenglicol. Otros éteres que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol y éter monobutílico de dietilenglicol. De estos se prefieren el etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular entre 200 y 600.  
45

Otro grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula son los sacáridos. Sacáridos preferidos incluyen monosacáridos tales como glucosa y fructosa. Éteres de los mismos incluyen disacáridos tales como lactosa, maltosa y sacarosa. Poliéteres de estos compuestos incluyen los polisacáridos. Los compuestos orgánicos de este grupo están preferentemente sustancialmente saturados, como se demuestra por un índice de yodo de menos de 60, preferentemente de menos de 20.  
50

En una realización incluso más preferida, el compuesto que comprende dos grupos hidroxilo y que tiene 2-20 átomos de carbono, preferentemente 2-15 átomos de carbono y más preferentemente 2-10 átomos de carbono, comprende además al menos un grupo de amina secundaria. Preferentemente, los al menos 2 grupos hidroxilo se separan del grupo de amina secundaria por 1 o más átomos de carbono, preferentemente por 2 a 4 átomos de carbono.  
55

En general, se encontraron resultados muy buenos cuando el aditivo orgánico se elige del grupo que consiste en aminas secundarias que comprenden grupos alcohol o alquenol y policondensados de los mismos, por ejemplo, dietanolamina o una dialcanoldiamina. Una de las ventajas de los aditivos orgánicos anteriormente mencionados

preferidos con respecto a los catalizadores que no tienen los aditivos es que la actividad de HDS es muy alta, mientras que se mantiene una alta selectividad y, por lo tanto, baja saturación de olefinas. Otra ventaja no limitante es que puede obtenerse una actividad de HDS igual de buena y alta selectividad usando un contenido de metal significativamente más bajo, haciendo el catalizador considerablemente menos caro. Se encontró que el catalizador según la invención tiene un nivel de actividad comparable a contenido de metal reducido de al menos el 20 %, preferentemente al menos el 30 % y lo más preferentemente al menos el 40 % en comparación con el mismo catalizador que no tiene dichos aditivos.

La relación molar entre la cantidad de aditivo y la cantidad de metales de hidrogenación (cantidades combinadas de Co y Mo) es preferentemente 0,01:1 a 2,5:1. En vista de alcanzar una elevada actividad, la relación molar es preferentemente al menos 0,05, más preferentemente al menos 0,1, incluso más preferentemente al menos 0,2 y lo más preferentemente al menos 0,3. A altas relaciones de aditivo con respecto a metal, se reduce el aumento de actividad adicional, de manera que la relación molar de aditivo con respecto a metales es preferentemente inferior a 2,5. La cantidad de aditivo(s) es al menos del 3 % en peso, preferentemente al menos del 5 % en peso, más preferentemente al menos del 7 % en peso con respecto al peso total del catalizador. Se requiere cantidad más pequeña de aditivos para aditivos que son mejores en mejorar la actividad.

El aditivo orgánico tiene preferentemente un punto de ebullición no demasiado bajo, preferentemente en el intervalo de 80-500 °C y una buena solubilidad en agua, normalmente de al menos 5 gramos por litro a temperatura ambiente (20 °C) (presión atmosférica).

Después de la impregnación del al menos un aditivo orgánico, es esencial para el método según la invención que cualquier etapa de secado se efectúe de tal manera que al menos parte del aditivo quede en el catalizador. Por tanto, el catalizado no se calcina después de la impregnación del al menos un aditivo orgánico. En consecuencia, las condiciones de secado que van a aplicarse dependen de la temperatura a la que hierva o descomponga el aditivo específico. En el contexto de la presente invención, la etapa de secado debería llevarse a cabo bajo condiciones tales que al menos el 50 %, preferentemente al menos el 60 %, más preferentemente al menos el 70 %, lo más preferentemente al menos el 90 % del aditivo incorporado en el catalizador en la etapa de impregnación, esté todavía presente en el catalizador después de la etapa de secado. Por supuesto, se prefiere mantener tanto aditivo como sea posible en el catalizador durante la etapa de secado, pero con los compuestos más volátiles, la evaporación durante la etapa de secado no puede siempre evitarse. La etapa de secado puede, por ejemplo, llevarse a cabo en aire, a vacío, o en gas inerte. Generalmente, es ventajoso tener una temperatura de secado por debajo de 350 °C, tal como por debajo de 300 °C, convenientemente por debajo de 250 °C, lo más preferentemente por debajo de 200 °C.

En una realización particularmente preferida, el al menos un aditivo orgánico comprende además un ácido inorgánico, un ácido orgánico o una mezcla de un ácido inorgánico y un ácido orgánico. Ácidos inorgánicos se definen como componentes de ácido que no contienen un átomo de carbono. Ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y H<sub>(n+2)</sub>P<sub>n</sub>O<sub>(3n+1)</sub>. Dentro del grupo de ácidos inorgánicos, se prefieren los ácidos que contienen fósforo, ya que el propio fósforo puede influir positivamente en la actividad de un catalizador de hidrotreatmento. Se prefiere particularmente H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Una desventaja del uso de ácidos inorgánicos es que el contraíón, por ejemplo, cloruro, sulfato o nitrato, se incorpora en la composición de catalizador. Si el proceso de impregnación de aditivo de la presente invención se repite varias veces esto puede conducir a una formación no deseable de estos contraiones en la composición de catalizador. Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del contraíón y del número de etapas de impregnación por adición previstas, esto puede no ser un problema. Se prefieren ácidos orgánicos debido a que no tienen dicha desventaja.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, un ácido orgánico se define como un compuesto que comprende al menos un grupo carboxílico (COOH). El ácido orgánico es generalmente un ácido carboxílico que comprende al menos un grupo carboxilo y 1-20 átomos de carbono (incluidos los átomos de carbono en el grupo carboxilo). Ácidos adecuados incluyen ácido acético, ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxihexanoico, ácido tartárico, ácido glicérico, ácido glucónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido poliacrílico, ácido ascórbico y ácidos que contienen N como EDTA y CyDTA (ácido 1,2-ciclohexanodiaminatetraacético), etc. Dentro de este grupo, se prefieren los compuestos que comprenden al menos dos grupos carboxílicos. Para costes y actividad combinados, se prefieren ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido malónico y ácido tartárico. Se prefiere particularmente ácido cítrico.

En una realización preferida, el al menos un aditivo orgánico comprende un ácido orgánico y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en polihidroxialcanos o polihidroxialquenos que comprenden 2 o más grupos hidroxilo y entre 1 y 4 átomos de carbono por grupo hidroxilo, policondensados de los mismos, y aminas secundarias que comprenden grupos alcohol o alquenol y policondensados de los mismos.

El ácido y el aditivo pueden incorporarse en el catalizador simultáneamente o secuencialmente sin orden particular. Una ventaja de incorporar el ácido y el aditivo en el catalizador en etapas separadas puede ser que las propiedades de las disoluciones de impregnación pueden hacerse a medida para cumplir los requisitos del ácido y el aditivo. Sin embargo, por motivos de eficiencia, se prefiere poner en contacto el soporte con una única disolución de

impregnación que comprende tanto el ácido como el aditivo, opcionalmente seguido de una etapa de envejecimiento y/o una etapa de secado bajo condiciones tales que al menos el 50 % de los aditivos quede en el catalizador.

Los soportes de sílice se impregnan con disoluciones acuosas de sales de Co y de Mo usando técnicas convencionales. El al menos un aditivo orgánico puede añadirse a una o ambas de la disolución acuosa de sales de Co y de Mo antes de ponerse en contacto con el soporte de sílice. Una realización para impregnar el soporte de sílice con una sal metálica es por el método de humedad incipiente. En este método, una disolución acuosa que contiene sales metálicas y aditivo orgánico se mezcla con el soporte hasta el punto de humedad incipiente usando técnicas convencionales, es decir, técnicas que son muy conocidas en la técnica de hidroprocesamiento de la preparación de catalizador, fabricación y uso.

Un modo alternativo de impregnación del soporte de sílice por la sal metálica puede ser impregnando el soporte de sílice con una mezcla de una sal de cobalto y usando humedad incipiente, secando el soporte impregnado y entonces impregnando el soporte secado con una disolución de sal de molibdeno o una disolución de sal de molibdeno hasta el punto de humedad incipiente, en el que la disolución de sal de Co y/o Mo contiene algunos o todos del (de los) aditivo(s) orgánico(s). En otra realización, puede invertirse el orden de impregnación por la sal de cobalto, seguido de la sal de molibdeno. En otra realización más, el soporte puede co-impregnarse con una mezcla de sal de cobalto y sal de molibdeno más aditivo orgánico hasta humedad incipiente. El soporte co-impregnado puede secarse y repetirse el proceso de co-impregnación.

En otro modo más, un soporte de sílice extruido se impregna con una mezcla de sal de cobalto, sal de molibdeno y aditivo orgánico y se seca el soporte impregnado. Este tratamiento puede repetirse si se desea.

En otro modo más, el soporte de sílice se impregna con una disolución acuosa de una sal de cobalto y una disolución acuosa de una sal de molibdeno, o una disolución de una sal de cobalto y una sal de molibdeno para formar un primer precursor de catalizador. El primer precursor de catalizador se seca, y el al menos un aditivo orgánico se impregna entonces sobre el primer precursor de catalizador secado para formar un segundo precursor de catalizador.

En todos los modos anteriores, el aditivo orgánico puede ser un único aditivo o puede ser una mezcla de aditivos, y las secuencias de impregnación pueden repetirse varias veces si fuera necesario para lograr las cargas de metal y aditivo deseadas. Después de la impregnación, se llevan a cabo el calentamiento y secado a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 350 °C, preferentemente por debajo de 300 °C, para formar un precursor de catalizador secado. El secado puede ser a vacío, o en aire, o gas inerte tal como nitrógeno. Las condiciones de temperatura aplicadas normalmente se eligen para permitir el secado, mientras que se minimiza la pérdida de aditivo mediante evaporación.

Como se indica antes, es importante que al menos una parte de los aditivos orgánicos impregnados en el catalizador queden en el catalizador antes de que el catalizador se use en un proceso catalítico. Por este motivo, el catalizador no se calienta a temperaturas superiores a 350 °C antes del uso catalítico. Sin embargo, debido a la desactivación del catalizador durante su uso catalítico, el catalizador requerirá regeneración. La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo por cualquier método conocido para los expertos en la técnica. Para los catalizadores según la invención, condiciones de regeneración preferidas consisten en poner en contacto el catalizador gastado con gas que contiene oxígeno a temperaturas por debajo de 350 °C, preferentemente por debajo de 325 °C, más preferentemente por debajo de 315 °C y lo más preferentemente por debajo de 300 °C. La temperatura de regeneración normalmente se elige tan baja como sea posible, mientras que se evitan tiempos de regeneración largos. Temperaturas de regeneración que oscilan de 310 °C a 340 °C son normalmente convenientes para estos tipos de catalizadores.

Desafortunadamente, las condiciones de regeneración pueden algunas veces conducir a la eliminación de casi, si no todo, el aditivo orgánico necesario para el rendimiento óptimo del catalizador. Un método no según la invención para preparar un catalizador se refiere a un método en el que un catalizador gastado que se ha sometido a regeneración se re-impregna con el al menos un aditivo orgánico, o incluso se vuelve a someter a cualquiera de los métodos de impregnación anteriormente mencionados.

Un proceso separado no según la invención también se refiere a un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método: (i) regenerar un catalizador gastado que comprende un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, en el que se han impregnado una sal de cobalto y una sal de molibdeno, para formar un catalizador regenerado, (ii) impregnar el catalizador regenerado con al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un precursor de catalizador; (iii) secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 350 °C para formar un precursor de catalizador secado; y (iv) opcionalmente sulfurar el precursor de catalizador secado, a condición de que el precursor de catalizador secado o

catalizador no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS. En este proceso, el catalizador gastado no necesita necesariamente haber sido impregnadas con el al menos un aditivo orgánico antes del uso catalítico, pero preferentemente también es un catalizador según la invención.

5 Como se indicó previamente, la invención proporciona catalizadores que son particularmente útiles como catalizador de hidrodesulfuración. Para tal uso catalítico, los precursores de catalizador secados normalmente se someten a una etapa de sulfuración antes del uso catalítico. Cuando tal sulfuración se lleva a cabo, el precursor de catalizador secado se trata con sulfuro de hidrógeno a concentraciones del 0,1 % en vol. al 10 % en vol. basado en el volumen total de los gases presentes, durante un periodo de tiempo y a una temperatura suficiente para convertir el óxido metálico, la sal metálica o el complejo metálico en el sulfuro correspondiente con el fin de formar el catalizador de HDS. El sulfuro de hidrógeno puede generarse por un agente de sulfuración incorporado en o sobre el precursor de catalizador. En una realización, el agente de sulfuración se combina con un diluyente. Por ejemplo, puede combinarse sulfuro de dimetilo con un diluyente de nafta. Pueden usarse menores cantidades de sulfuro de hidrógeno, pero esto puede prolongar el tiempo requerido para la activación. Puede estar presente un soporte inerte y la activación puede tener lugar en tanto la fase líquida como gaseosa. Ejemplos de soportes inertes incluyen nitrógeno e hidrocarburos ligeros tales como metano. Cuando están presentes, los gases inertes están incluidos como parte del volumen de gas total. Las temperaturas están en el intervalo de 150 °C a 700 °C, preferentemente 160 °C a 343 °C. La temperatura puede mantenerse constante o puede aumentarse empezando a una temperatura más baja y aumentando la temperatura durante la activación. La presión total está en el intervalo hasta 5000 psig (34576 kPa), preferentemente 0 psig a 5000 psig (101 a 34576 kPa), más preferentemente 50 psig a 2500 psig (446 a 17338 kPa). Si está presente un soporte líquido, la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) es de 0,1 h<sup>-1</sup> a 12 h<sup>-1</sup>, preferentemente 0,1 h<sup>-1</sup> a 5 h<sup>-1</sup>. La LHSV se refiere al modo continuo. Sin embargo, la activación también puede hacerse en modo discontinuo. Las tasas de gas total pueden ser de 89 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> a 890 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (500 a 5000 scf/B).

La sulfuración del catalizador puede producirse tanto *in situ* como *ex situ*. La sulfuración puede producirse poniendo en contacto el catalizador con un agente de sulfuración, y puede tener lugar con tanto un agente de sulfuración en fase líquida como gaseosa. Alternativamente, el catalizador puede sulfurarse previamente de forma que el H<sub>2</sub>S pueda generarse durante la sulfuración. En un agente de sulfuración en fase líquida, el catalizador que va a sulfurarse se pone en contacto con un soporte líquido que contiene agente de sulfuración. El agente de sulfuración puede añadirse al soporte líquido o el propio soporte líquido puede ser el agente de sulfuración. El soporte líquido es preferentemente una corriente de hidrocarburo virgen y puede ser la materia prima que va a ponerse en contacto con el catalizador de hidroprocesamiento, pero puede ser cualquier corriente de hidrocarburo tal como un destilado derivado de fuentes minerales (petróleo) o sintéticas. Si se añade un agente de sulfuración al soporte líquido, el propio agente de sulfuración puede ser un gas o líquido capaz de generar sulfuro de hidrógeno bajo condiciones de activación. Ejemplos incluyen sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, sulfuros tales como sulfuro de dimetilo, disulfuros tales como sulfuro de dimetilo, y polisulfuros tales como polisulfuro de di-t-nonilo. Los sulfuros presentes en ciertas alimentaciones, por ejemplo alimentaciones de petróleo, pueden actuar de agente de sulfuración e incluyen una amplia variedad de especies que contienen azufre capaces de generar sulfuro de hidrógeno, que incluyen compuestos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos.

Tras la sulfuración, el catalizador puede ponerse en contacto con nafta bajo condiciones de hidrodesulfuración. Las condiciones de hidrodesulfuración incluyen temperaturas de 150 °C a 400 °C, presiones de 445 kPa a 13890 kPa (50 a 2000 psig), velocidades espaciales horarias del líquido de 0,1 a 12 y tasas de gas de tratamiento de 89 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> a 890 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (500 a 5000 scf/B). Después de la hidrodesulfuración, la nafta desulfurada puede conducirse para almacenamiento o procesamiento adicional, tal como arrastre para eliminar el sulfuro de hidrógeno. La nafta desulfurada es útil para mezcla con otros hidrocarburos del intervalo de ebullición de la nafta para preparar mogas.

Realizaciones no según la invención se pueden indicar del siguiente modo:

45 E1. Un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método:

(i) impregnar un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos aproximadamente el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, con (a) una disolución acuosa de una sal de cobalto, (b) una disolución acuosa de una sal de molibdeno y al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un precursor de catalizador;

(ii) secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a 350 °C para formar un precursor de catalizador secado; y

(iii) opcionalmente sulfurar el precursor de catalizador secado, a condición de que el precursor de catalizador secado o catalizador no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS.



## ES 2 619 363 T3

E2. Un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método:

5 (i) impregnar un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ) y  $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de  $150\text{Å}$  a  $2000\text{Å}$ , como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, con (a) una disolución acuosa de una sal de cobalto y (b) una disolución acuosa de una sal de molibdeno para formar un primer precursor de catalizador;

10 (ii) secar el primer precursor de catalizador a una temperatura inferior a  $350\text{ °C}$  para formar un primer precursor de catalizador seco;

(iii) impregnar el precursor de catalizador seco con (c) al menos un aditivo orgánico, comprendiendo el aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un segundo precursor de catalizador;

15 (iv) opcionalmente secar el segundo precursor de catalizador para formar un segundo precursor de catalizador seco; y

(v) opcionalmente sulfurar el segundo precursor de catalizador, a condición de que el segundo precursor de catalizador seco o catalizador no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS.

20 E3. Un método de preparación de un catalizador para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, comprendiendo el método:

(i) regenerar un catalizador gastado que comprende un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre  $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ) y  $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $\text{cc/g}$ ), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de  $150\text{Å}$  a  $2000\text{Å}$ , como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, en el que se han impregnado una sal de cobalto y una sal de molibdeno, para formar un catalizador regenerado

25 (ii) impregnar el catalizador regenerado con al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, para formar un precursor de catalizador;

30 (ii) secar el precursor de catalizador a una temperatura inferior a  $350\text{ °C}$  para formar un precursor de catalizador seco; y

(iii) opcionalmente sulfurar el precursor de catalizador seco, a condición de que el precursor de catalizador seco o catalizador no se calcine antes de la sulfuración o uso para HDS.

35 E4. El método de cualquiera de las realizaciones E1-E3 precedentes, en el que el compuesto que comprende dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono comprende además al menos un grupo de amina secundaria.

E5. El método de la realización E4, en el que los al menos 2 grupos hidroxilo están separados del grupo de amina secundaria por 1 o más átomos de carbono, preferentemente por 2 a 4 átomos de carbono.

40 E6. El método de una cualquiera de las realizaciones E1 o E2, en el que el aditivo orgánico se elige del grupo que consiste en polihidroalcanos y polihidroalquenos que comprenden dos o más grupos hidroxilo y entre 1 y 4 átomos de carbono por grupo hidroxilo y policondensados de los mismos, y aminas secundarias que comprenden grupos alcohol o alqueno y policondensados de los mismos.

E7. El método de una cualquiera de las realizaciones E1 o E2, en el que el aditivo es al menos un compuesto seleccionado de etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, dietanolamina o una dialcanoldiamina.

45 E8. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E7 precedentes, en el que la relación molar entre la cantidad de aditivo y la cantidad de cobalto y molibdeno está en el intervalo de 0,01:1 a 2,5:1.

E9. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E8 precedentes, en el que la cantidad de aditivo es al menos el 5 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

50 E10. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E9 precedentes, en el que el soporte de sílice tiene un volumen de poros entre  $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

E11. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E10 precedentes, en el que la mediana de los tamaños de poro del soporte de sílice antes de la impregnación está en el intervalo de 150Å a 1000Å.

E12. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E11 precedentes, en el que el soporte de sílice contiene al menos el 90 % en peso de sílice.

5 E13. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E12 precedentes, en el que las cantidades de sal de cobalto y sales de molibdeno son suficientes para proporcionar un catalizador que contiene del 2 % en peso al 8 % en peso de óxido de cobalto y del 8 % en peso al 30 % en peso de óxido de molibdeno, basado en el soporte de sílice.

10 E14. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E13 precedentes, en el que el al menos un aditivo orgánico comprende además un ácido inorgánico, un ácido orgánico o una mezcla de un ácido inorgánico y un ácido orgánico.

E15. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E14 precedentes, en el que el precursor de catalizador se sulfura *in situ* o *ex situ* en presencia de al menos un agente de sulfuración.

15 E16. El método de la realización E15, en el que el agente de sulfuración es sulfuro de hidrógeno a concentraciones del 0,1 % en vol. al 10. % en vol., basado en el volumen total de gases presentes.

E17. El método de una cualquiera de las realizaciones E1-E16 precedentes, en el que el precursor de catalizador secado o el catalizador sulfurado no se calienta a temperaturas superiores a 350 °C antes de la sulfuración o uso para HDS.

20 E18. Un catalizador adecuado para la hidrodesulfuración (HDS) de nafta, obtenible por el método de cualquiera de las realizaciones E1 a E17.

Realizaciones de la invención pueden indicarse como las Reivindicaciones 1 - 20.

Realizaciones seleccionadas, que incluyen realizaciones preferidas, se ilustran en los siguientes ejemplos.

### **Ejemplo 1 (comparativo)**

25 Se preparó un soporte de sílice usando 80 % en peso de polvo de SiO<sub>2</sub> Ultrasil VN3SP y 20 % en peso de sol de sílice coloidal acuoso Nyacol 2034 DI, ambos basados en el peso seco del soporte después de tratamiento a 600 °C. Estas fuentes de sílice se mezclaron junto con 4 % en peso de poli(alcohol vinílico) (PVA) basado en las mezclas de sílice seca con un índice de OH del 78-82 % en moles, que se mezcló previamente con agua para formar una disolución acuosa. Se añadió agua adicional según se requiriera para formar una mezcla extruible. La mezcla se extruyó para formar partículas cuadrilobuladas de 1,3 mm. Los extruídos se secaron a 120 °C durante  
30 aproximadamente 1 hora. El soporte secado se calcinó a 790 °C en un entorno de 25 % en peso de vapor en aire durante aproximadamente 1 hora.

35 El soporte de catalizador tuvo un volumen de poros total de 0,91 ml/g como se mide por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D 4284-03, suponiendo un ángulo de contacto de 130° para el mercurio sobre la sílice, usando un instrumento Micromeritics AutoPore IV 9500, un área superficial de BET de 80 m<sup>2</sup>/g, una mediana del diámetro de poro como se calculó a partir de las mediciones del volumen de intrusión de mercurio anteriormente mencionadas de 445 Å, y una resistencia a la aglomeración de 1286 g/mm (72 lb/in).

40 Se preparó una disolución de CoMo-CA usando 30,9 g de CoCO<sub>3</sub> (44,5 % en peso de Co), 70,0 g de MoO<sub>3</sub> y 24,7 g de ácido cítrico. El volumen se ajustó a 300 g de MoO<sub>3</sub>/l. Se impregnaron 75 g del soporte de sílice preparado usando el método de humedad incipiente de manera que el producto contuviera 20 % en peso de MoO<sub>3</sub> y 5 % en peso de CoO basado en el peso seco del catalizador después del tratamiento a 600 °C. Se diluyó una alícuota de 66,7 ml de la disolución de metal preparada con 9,7 ml de agua hasta igual al 105 % del volumen de poros del sustrato. El catalizador impregnado se envejeció durante 1 h. El catalizador se secó a una temperatura de producto de 50 °C usando aire seco de 90 °C. El producto final se sacó del recipiente y se guardó en un recipiente cerrado bajo aire. Esta muestra de catalizador se indicará además el catalizador A.

45 Se cargó un volumen de reactor fijo con el catalizador preparado, que se sulfuró usando 3 % de H<sub>2</sub>S en H<sub>2</sub> y nafta virgen bajo condiciones de sulfuración. Se evaluaron la hidrodesulfuración y el rendimiento de saturación de olefinas del catalizador de CoMo soportado en sílice en una alimentación de nafta de FCC con un punto de ebullición inicial de 10 °C y un punto de ebullición final de 177 °C que contenía 1408 ppm de azufre y 46,3 % en peso de olefinas, basado en el peso de la alimentación. La prueba de rendimiento se realizó a una temperatura de 274 °C (525 °F) a  
50 una presión de 220 psig (1383 kPa) usando H<sub>2</sub>. El caudal de alimentación se ajustó para obtener un intervalo de desulfuración de 2-metiltofenol del 65 % en peso al 99 % en peso, basado en el peso de la alimentación. Las corrientes de producto se analizaron usando cromatografía de gases (CG) en línea y detección de quimioluminiscencia de azufre (SCD). El contenido de olefinas C5 en el producto se comparó con el contenido de olefinas C5 en la alimentación en una base en peso para calcular el porcentaje de saturación de olefinas (% de OS).

Los resultados fueron estables después de aproximadamente 30 h de catalizador en la corriente, y se usaron para evaluar la saturación de olefinas a diversas conversiones de HDS (% de HDS)

5 La actividad de HDS del catalizador A se evaluó por el cálculo de la constante de velocidad de reacción de orden 1,5 para la reacción de desulfuración de 2-metiltofenol. Este cálculo se hizo para todos los caudales de alimentación que se aplicaron. El rendimiento se comparó con el rendimiento del catalizador de hidrodesulfuración de nafta RT225 comercialmente disponible. Éste es un catalizador soportado en alúmina que contiene 4,3 % en peso de  $\text{MoO}_3$  y 1,2 % en peso de  $\text{CoO}$  basado en el peso seco del catalizador. En la preparación no se usa aditivo orgánico como se describe en la presente invención. Este catalizador mostró una constante de velocidad de reacción de 1,77. La relación de los órdenes de reacción del catalizador A y el catalizador de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoMo}$  comercial expresa la actividad  
10 relativa de HDS del catalizador. Para el catalizador de  $\text{SiO}_2/\text{CoMo}$  de este ejemplo, preparado usando ácido cítrico como aditivo orgánico, la constante de velocidad de reacción fue 1,72 y la actividad relativa de HDS fue del 97 %. Los resultados de la prueba de rendimiento se muestran en la Tabla 1.

15 Al 90 % de conversión de HDS, hubo aproximadamente el 8,4 % en peso de OS para el catalizador de  $\text{CoMo}/\text{SiO}_2$  descrito en este ejemplo. Esto es mucho menos que el 13,3 % en peso de OS que mostró el catalizador de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial.

20 Estos resultados muestran que el catalizador de  $\text{CoMo}$  soportado en sílice con ácido cítrico como aditivo orgánico muestra una saturación de olefinas reducida al 90 % de conversión de HDS y que la constante de reacción de HDS de orden 1,5 de este catalizador que contiene 20 % en peso de  $\text{MoO}_3$  y 5 % en peso de  $\text{CoO}$  en base seca es casi igual a la constante de reacción de HDS de orden 1,5 del catalizador de  $\text{CoMo}$  soportado en alúmina de referencia que contiene 4,3 % en peso de  $\text{MoO}_3$  y 1,2 % en peso de  $\text{CoO}$  en base seca.

### **Ejemplo 2**

25 Se preparó el catalizador B y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que además de ácido cítrico se añadió un segundo aditivo orgánico a la disolución de metal antes de la impregnación. La disolución de impregnación consistió así en 66,7 ml de disolución de  $\text{CoMo-CA}$ , 8,1 g (=7,4 ml) de dietilenglicol (DEG) y 2,3 ml de agua.

La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 8,3 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue del 135 %. Esto muestra que la adición de dietilenglicol a la disolución de impregnación aumenta la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado del catalizador A.

### **Ejemplo 3**

30 Se preparó el catalizador C y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que además de ácido cítrico se añadió un segundo aditivo orgánico a la disolución de metal antes de la impregnación. La disolución de impregnación consistió así en 66,7 ml de disolución de  $\text{CoMo-CA}$  y 10 g (=9,2 ml) de dietanolamina (DEA) y sin agua adicional.

35 La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 8,0 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue del 238 %. Esto muestra que la adición de dietanolamina a la disolución de impregnación aumenta fuertemente la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado del catalizador A.

### **Ejemplo 4**

40 Se preparó el catalizador D y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, con la excepción de que aumentó la cantidad de dietanolamina que se añadió a la disolución de metal. La disolución de impregnación consistió ahora en 66,7 ml de disolución de  $\text{CoMo-CA}$  y 16,4 g (=15,0 ml) de dietanolamina (DEA) y sin agua adicional. El volumen total de la disolución de impregnación fue igual al 112 % del volumen de poros total del soporte.

45 La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 8,0 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue del 282 %. Esto muestra que la elevada adición de dietanolamina a la disolución de impregnación incluso aumenta más la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado del catalizador A y C.

### **Ejemplo 5**

50 Se preparó el catalizador E y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, con la excepción de que se redujeron la cantidad de disolución de metal y dietanolamina para obtener un contenido de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoO}$ , ácido cítrico y dietanolamina más bajo sobre el catalizador. La relación relativa de estos componentes se mantuvo igual. Se añadió agua adicional para mantener el nivel de saturación del volumen de poros. La disolución de impregnación

consistió ahora en 49,6 ml de disolución de CoMo-CA, 8,0 g (=7,3 ml) de dietanolamina (DEA) y 18 ml de agua, de forma que el catalizador secado contendría 16 % en peso de MoO<sub>3</sub> y 4 % en peso de CoO.

5 La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 8,6 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 145 %. Esto muestra que reducir el contenido de metal del 20/5 % en peso de MoO<sub>3</sub>/CoO en el catalizador C al 16/4 % en peso de MoO<sub>3</sub>/CoO en el catalizador E reduce la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado del catalizador C.

**Ejemplo 6**

10 Se preparó el catalizador F y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, con la excepción de que se redujeron adicionalmente la cantidad de disolución de metal y dietanolamina para obtener un contenido de MoO<sub>3</sub>, CoO, ácido cítrico y dietanolamina más bajo sobre el catalizador. La relación de estos componentes se mantuvo igual. Se añadió agua adicional para mantener el nivel de saturación del volumen de poros. La disolución de impregnación consistió ahora en 35,0 ml de disolución de CoMo-CA, 6,0 g (=5,5 ml) de dietanolamina (DEA) y 36,3 ml de agua, de forma que el catalizador secado contendría 12 % en peso de MoO<sub>3</sub> y 3 % en peso de CoO.

15 La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 8,1 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 101 %. Esto muestra que reducir el contenido de metal del 16/4 % en peso de MoO<sub>3</sub>/CoO en el catalizador E al 12/3 % en peso de MoO<sub>3</sub>/CoO en el catalizador F reduce adicionalmente la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado de los catalizadores C y E.

20 **Ejemplo 7**

Se preparó el catalizador G y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, con la excepción de que aumentó la cantidad de dietilenglicol que se añadió a la disolución de metal. La disolución de impregnación consistió ahora en 66,7 ml de disolución de CoMo-CA y 12,6 g (=11,6 ml) de dietilenglicol (DEG) y sin agua adicional.

25 La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 8,0 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 171 %. Esto muestra que el aumento de la adición de dietilenglicol a la disolución de impregnación aumenta más la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado de los catalizadores A y B.

**Ejemplo 8**

30 Se preparó el catalizador H y se probó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 7, con la excepción de que se aumentó más la cantidad de dietilenglicol que se añadió a la disolución de metal. La disolución de impregnación consistió ahora en 66,7 ml de disolución de CoMo-CA y 16,8 g (=15,4 ml) de dietilenglicol (DEG) y sin agua adicional. El volumen total de la disolución de impregnación fue igual al 113 % del volumen de poros total del soporte.

35 La saturación de olefinas al 90 % de conversión de HDS fue del 9,1 % en peso, mientras que la actividad relativa del catalizador frente al catalizador de referencia de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 190 %. Esto muestra que el aumento de la adición adicional de dietilenglicol a la disolución de impregnación incluso aumenta más la actividad relativa de HDS del catalizador, mientras que se mantiene el rendimiento de saturación de olefinas mejorado del catalizador A, B y G.

Los resultados de los Ejemplos 1 a 8 se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.**

Catalizador	Aditivo	% en peso de MoO <sub>3</sub>	% en peso de CoO	% de OS al 90 % de conversión de HDS	kHDS de orden 1,5	Actividad relativa del catalizador (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref.	-	4,3	1,2	13,3	1,64-1,77*	100
A	CA	20	5	8,4	1,72	97
B	CA + DEG	20	5	8,3	2,21	135
C	CA + DEA	20	5	8,0	3,91	238
D	CA + DEA (2x)	20	5	8,0	4,62	282
E	CA + DEA	16	4	8,6	2,47	145

## ES 2 619 363 T3

F	CA + DEA	12	3	8,1	1,71	101
G	CA + DEG (1,5x)	20	5	8,0	2,81	171
H	CA + DEG (2x)	20	5	9,1	3,11	190
<p>* kHDS=1,64 para las series de pruebas con los catalizadores B, C, D, G y H, 1,70 para las series de pruebas con los catalizadores E y F y 1,77 para las series con el catalizador A.</p>						

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador que comprende un soporte de sílice que tiene un contenido de sílice de al menos el 85 % en peso, basado en sílice, y tiene un volumen de poros entre 0,6 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 2,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03, y mediana de los tamaños de poro en el intervalo de 150Å a 2000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03, teniendo dicho soporte de sílice impregnado en él una sal de cobalto, una sal de molibdeno y al menos un aditivo orgánico, comprendiendo dicho aditivo orgánico al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos.
- 10 2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto que comprende dos grupos hidroxilo y 2-20 átomos de carbono comprende además al menos un grupo de amina secundaria.
3. El catalizador de la reivindicación 2, en el que los al menos 2 grupos hidroxilo están separados del grupo de amina secundaria por 1 o más átomos de carbono, preferentemente por 2 a 4 átomos de carbono.
- 15 4. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el aditivo orgánico se elige del grupo que consiste en polihidroalcanos y polihidroalquenos que comprenden dos o más grupos hidroxilo y entre 1 y 4 átomos de carbono por grupo hidroxilo y policondensados de los mismos, y aminas secundarias que comprenden grupos alcohol o alquenol y policondensados de los mismos.
- 20 5. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el aditivo es al menos un compuesto seleccionado de etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, dietanolamina o una dialcanoldiamina.
6. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar entre la cantidad de aditivo y la cantidad de cobalto y molibdeno está en el intervalo de 0,01:1 a 2,5:1.
7. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de aditivo es al menos el 5 % en peso con respecto al peso total del catalizador.
- 25 8. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte de sílice tiene un volumen de poros entre 1,0 cm<sup>3</sup>/g (cc/g) y 1,5 cm<sup>3</sup>/g (cc/g), como se ha determinado por porosimetría de intrusión de mercurio, según el método ASTM D4284-03.
9. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mediana de los tamaños de poro del soporte de sílice antes de la impregnación está en el intervalo de 150Å a 1000Å, como se mide por porosimetría de mercurio, según el método ASTM D4284-03.
- 30 10. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte de sílice contiene al menos el 90 % en peso de sílice.
11. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las cantidades de sal de cobalto y sales de molibdeno son suficientes para proporcionar un catalizador que contiene del 2 % en peso al 8 % en peso de óxido de cobalto y del 8 % en peso al 30 % en peso de óxido de molibdeno, basado en el soporte de sílice.
- 35 12. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un aditivo orgánico comprende además un ácido inorgánico, un ácido orgánico o una mezcla de un ácido inorgánico y un ácido orgánico.
13. El catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que se ha sulfurado por sulfuración *in situ* o *ex situ*.
- 40 14. Un método para la hidrodesulfuración de nafta que tiene un contenido de olefinas de al menos el 5 % en peso, basado en el peso de nafta, comprendiendo el método poner en contacto, bajo condiciones de hidrodesulfuración, la nafta con un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
15. El método de la reivindicación 14, en el que el catalizador se sulfura antes de ponerlo en contacto con la nafta.
16. El método de la reivindicación 15, en el que el catalizador se sulfura *in situ* o *ex situ* en presencia de al menos un agente de sulfuración.
- 45 17. El método de la reivindicación 16, en el que el agente de sulfuración es sulfuro de hidrógeno a concentraciones del 0,1 % en vol. al 10. % en vol., basado en el volumen total de gases presentes.
18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que el catalizador o el catalizador sulfurado no se calienta a temperaturas superiores a 350 °C antes de la sulfuración o uso para hidrodesulfuración.
- 50 19. El método de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la nafta es al menos una de nafta de FCC, nafta craqueada con vapor o nafta de coquizador.

20. El método de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que la nafta tiene un contenido de olefinas del 5 % en peso al 60 % en peso, un contenido de nitrógeno de 5 ppmp a 500 ppmp y un contenido de azufre de 300 ppmp a 7000 ppmp, con respecto al peso de la nafta.

FIGURA 1

