

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 987**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/882 (2006.01)

B01J 23/883 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2004 PCT/EP2004/050199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2004 WO04073854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2004 E 04713903 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 1599285**

54 Título: **Uso de una composición catalítica no soportada**

30 Prioridad:

24.02.2003 EP 03251094

08.07.2003 EP 03291691

06.02.2004 EP 04250635

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

31.10.2017

73 Titular/es:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH

MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30

2596 HR DEN HAAG, NL

72 Inventor/es:

DOMOKOS, LASZLO;

JONGKIND, HERMANUS;

STORK, WILLEM. HARTMAN, JURRIAAN y

VAN DEN TOL-KERSHOF, JOHANNA, MARIA,

HELENA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 987 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

Uso de una composición catalítica no soportada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones catalíticas que tienen un alto contenido de metales, en hidroprocesamiento, particularmente en hidrodeshulfuración e hidrogenación.

Antecedentes de la invención

10 Las reacciones de hidroprocesamiento implican la aplicación de hidrógeno a un sustrato, usualmente bajo temperatura y presión elevadas, en presencia de un catalizador con el objetivo de provocar un cambio físico o químico en el sustrato. La mayoría de tales reacciones de hidroprocesamiento se producen en operaciones de refinería en las que el sustrato es una carga de alimentación de hidrocarburo.

15 Los catalizadores convencionales de hidroprocesamiento están generalmente en forma de un portador de un material de óxido refractario sobre el cual se depositan metales de hidrogenación, determinándose la elección y la cantidad de cada componente por el uso final. Los materiales de óxido refractario habituales en la técnica son formas amorfas o cristalinas de alúmina, sílice y combinaciones de los mismos. Estos materiales de óxido pueden tener cierta actividad catalítica intrínseca, pero a menudo sólo proporcionan el soporte sobre el cual se mantienen los compuestos de metales activos. Los metales son generalmente metales básicos o nobles del Grupo VIII y del Grupo VIb de la Tabla Periódica que se depositan en forma oxidada durante la fabricación; en el caso de los metales básicos, los óxidos son sulfurados antes de su uso para mejorar su actividad.

20 Se ha utilizado titania en catalizadores de denitración para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno (NO_x) en los gases residuales. El documento de patente US-A-5.658.546 describe catalizadores formados a partir de una mezcla de un polvo de óxido de titanio-wolframio, y un óxido de una serie de metales, que incluyen níquel para dicho uso.

25 Sin embargo, el uso de titania, o dióxido de titanio, como soporte catalítico para un catalizador de hidroprocesamiento convencional está limitado por la falta de una estructura de poro útil. Por lo tanto, los pocos catalizadores comerciales de hidroprocesamiento soportados por titania que existen en el mercado tienen un volumen de poro bajo y como resultado pueden contener o soportar menos metales de hidrogenación que los catalizadores soportados con alúmina más comunes. Generalmente, se observa que la estabilidad térmica, la baja superficie específica y la mala resistencia mecánica han impedido la explotación comercial de los sistemas catalizadores soportados con titanio. La actividad intrínseca de los metales de hidrogenación sobre titania es, sin embargo, superior a, por ejemplo, los catalizadores a base de alúmina. Las propuestas disponibles en la técnica intentan aprovechar esta actividad intrínseca y remediar las deficiencias de cargas bajas de metales e inestabilidad térmica usando óxidos mixtos.

35 M. Breyse *et al.*, en *Catalysis Today* 86 (2003) 5-16, observa que la carga de molibdeno sobre un sistema típico soportado por titania está generalmente limitada a 6% en peso de Mo debido a la baja superficie específica del soporte, pero con las recientes mejoras en la preparación de titania mesoporosa, se puede esperar que ésta aumente en una cantidad de 10 a 12% en peso. Los ensayos que se utilizan una combinación típica de metal de hidrogenación de níquel y molibdeno mostraron que un catalizador de NiMo-titania, tenía la actividad más baja para la conversión de tetralina en presencia de H₂S en comparación con NiMo sobre diversos soportes mixtos de titania-alúmina y catalizadores de NiMo-alúmina. Posteriormente, en el mismo artículo de revisión se concluye que la presencia de níquel o cobalto suprime la mayor actividad intrínseca de los sistemas de molibdeno-titania.

40 G.M. Dhar *et al.*, en *Catalysis Today* 86 (2003), 45-60, también examina diversos sistemas mixtos de alúmina-titania soportados; los metales de hidrogenación se aplican mediante el método convencional de impregnación por humedad incipiente, y una HDS y actividad de hidrogenación mejoradas se atribuyen a una mayor dispersión de los metales. En este caso se considera que la presencia de pequeñas cantidades (3% en peso) de níquel y cobalto provoca, por ejemplo, la actividad de HDS de un catalizador de 8% en peso de molibdeno sobre soportes mixtos de titania y alúmina. En un estudio de la variación de la carga de Mo, el contenido máximo de molibdeno considerado es de 14% en peso (como el óxido y catalizador total).

45 También se proponen en la técnica para el hidrotreamiento y, particularmente, para su uso en la hidrodeshulfuración (HDS, por sus siglas en inglés), especialmente la desulfuración profunda de fracciones de diésel, son composiciones de catalizador que contienen material de óxido refractario, pero que se hacen mediante co-precipitación. La memoria descriptiva de la patente europea EP-A-1090682 describe una de tales propuestas de co-precipitación para preparar un catalizador de hidrotreamiento, cuyo catalizador tiene diversas propiedades que incluyen una fase cristalina, tal como alfa-alúmina, considerada como necesaria para una alta actividad e impartir resistencia mecánica y, por lo tanto, una vida útil más larga en uso comercial.

55 El documento de patente US-A-6.124.232 propone un catalizador precipitado para la isomerización de parafina que utiliza un metal del Grupo IVb, metal del Grupo VIb, opcionalmente hierro y/o manganeso, opcionalmente un metal de hidrogenación, y opcionalmente un aglutinante de óxido refractario.

Mediante la co-precipitación, se intenta la incorporación de un contenido de metales dispersos en un material portador convencional, permitiendo el contacto íntimo entre los compuestos de metales y el material portador, permitiendo así que los metales se dispersen por el material portador antes de la conformación. Esto contrasta con las técnicas de impregnación convencionales, en las que sólo es posible una pequeña cantidad de deposición de metales, puesto que el soporte conformado ya está formado y hay limitaciones de difusión y de espacio para que los iones metálicos o compuestos se dispersen por el soporte del catalizador.

Se han propuesto formas catalizadoras alternativas para su uso en el hidroprocesamiento de, por ejemplo, corrientes de refinería. Uno de estos grupos de catalizadores se denomina 'catalizadores en masa'. Tales catalizadores se forman a partir de compuestos metálicos solamente, a menudo por técnicas de coprecipitación, y no tienen necesidad de un soporte o soporte de catalizador; véase por ejemplo los documentos de patente WO 00/42119, US-6.162.350 y WO 00/41810. Estos documentos de patente publicados describen catalizadores metálicos en masa del Grupo VIII y del Grupo VIb, y su preparación y uso. El documento de patente US-6.162.350 describe que tales catalizadores pueden contener uno o más de cada tipo de metal, y los ejemplos muestran los catalizadores NiMo, NiW y los catalizadores en masa NiMoW más preferidos. La preferencia en los documentos de patente US-6.162.350, WO 00/42119 y WO 00/41810 es que no se incorpora ningún aglutinante a la composición catalítica final, ya que puede reducirse la actividad de la composición catalizadora en masa (US-6.162.350, Columna 14, líneas 10 a 114). Sin embargo, si se va a usar un aglutinante, la composición de catalizador resultante comprende las partículas de catalizador en masa incrustadas en el aglutinante con la morfología de las partículas de catalizador en masa mantenidas esencialmente en la composición de catalizador resultante (US-6.162,350, Col. 14, líneas 24 a 30). El aglutinante cuando está presente se añade preferiblemente antes de la conformación, pero puede añadirse en cualquier etapa de la preparación del catalizador.

El empleo de titanía como material de óxido refractario o aglutinante se propone como uno de los muchos materiales de óxido adecuados en estas patentes publicadas, pero no hay indicación de que su uso esté realmente contemplado o se espera que proporcione ningún beneficio sobre las formas enlazadas con alúmina y sílice ejemplificadas.

En los procesos de refinería, las cargas de alimentación contienen una variedad de contaminantes, siendo los principales azufre y nitrógeno. Si bien la reducción del azufre ha sido siempre deseable, las regulaciones cada vez más estrictas sobre las emisiones de gases, por ejemplo, de los vehículos de motor, están impulsando la necesidad de catalizadores que puedan proporcionar combustibles de contenido en azufre ultra bajo. Para una actividad de HDS eficaz, y especialmente para la desulfuración profunda requerida por razones ambientales, un catalizador debe ser eficaz para eliminar todos los compuestos de azufre, ya sean simples o complejos. Los contaminantes de nitrógeno, a menudo bajos en cantidad, pueden tener un severo efecto de envenenamiento sobre los catalizadores y también afectan adversamente la estabilidad y la calidad del almacenamiento del producto final. El efecto de envenenamiento sobre los catalizadores es de tal modo que un catalizador eficaz para, por ejemplo, HDS, de una carga de alimentación química pura puede ser ineficaz o de corta duración cuando se expone a una carga de alimentación impura de refinería.

Por lo tanto, existe una demanda continua de catalizadores de hidroprocesamiento para cargas de alimentación que tienen tanto contaminantes de azufre como de nitrógeno, catalizadores que tienen una actividad de hidrodesulfuración significativa tanto para compuestos simples como complejos que contienen azufre en presencia de contaminantes de nitrógeno, pero incluso más deseablemente tienen también una actividad de hidrogenitrogenación (HDN, por sus siglas en inglés) elevada o mejorada.

Sumario de la invención

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que cuando la titanía se incorpora a un catalizador no soportado o precipitado en cantidades significativas, la composición catalítica resultante tiene una actividad de HDS y HDN sustancialmente más alta que el uso de alúmina o sílice únicamente. Esto se consigue con el uso de níquel y cobalto como metales de hidrogenación y no sólo con molibdeno (y/o wolframio) únicamente. Los contenidos altos de metales pueden ser sostenidos en las composiciones de catalizador de la invención; se pueden procesar y utilizar en entornos de alta temperatura, y se encuentra una resistencia mecánica comparable a los catalizadores de hidroprocesamiento soportados comerciales convencionales.

Por consiguiente, la presente invención proporciona el uso de una composición de catalizador no soportada en hidroprocesamiento cuya composición comprende uno o más metales del Grupo VIb, uno o más metales del Grupo VIII, y un material de óxido refractario que comprende en el intervalo de 70 a 100% en peso de titanía, en base al óxido, preparada mediante un procedimiento específico conformada y sulfurada, como sea necesario, en el hidroprocesamiento de una carga de alimentación de hidrocarburo, cuya composición catalítica no soportada ha sido preparada mediante un procedimiento en el que uno o más compuestos de metales del Grupo VIb se combinan con uno o más compuestos de metales del Grupo VIII, y con material de óxido refractario que contiene titanía, en el que el polvo de titanía tiene un diámetro medio de partículas de 50 micrómetros o menos, en presencia de un líquido prático y, opcionalmente, de un compuesto alcalino; y la composición catalítica se recupera después de la precipitación en la que el material de óxido refractario es una mezcla de sílice y titanía o en la que titanía es el único componente del material de óxido refractario.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere al hidroprocesamiento de cargas de alimentación químicas y de petróleo, utilizando una composición catalítica que contiene metales del Grupo VIII (especialmente Ni y/o Co) y del Grupo VIB (especialmente Mo y/o W) y un óxido refractario inerte, de la cual el 70% en peso o más es titania.

5 En la presente memoria se hace referencia a la Tabla Periódica de Elementos que aparece en la portada interior del Manual de Química y Física del CRC (*'The Rubber Handbook'*), 66ª edición y utilizando la notación de la versión CAS.

10 El término 'hidroprocesamiento' se utiliza en la presente memoria para cubrir una gama de procedimientos de hidrot ratamiento en los que la alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con el hidrógeno con el fin de modificar las propiedades físicas y químicas clave.

15 Por el término 'no soportado' debe entenderse que la composición no es de la forma convencional que tiene un soporte de catalizador conformado preformado que se carga con metales por impregnación o deposición, sino que es una composición en la que los metales y el material de óxido refractario se combinan entre sí cuando la composición se forma antes de cualquier etapa de conformación. Generalmente, esta combinación ocurrirá por precipitación. A diferencia de los catalizadores soportados, en esta composición de catalizador no soportada, el material de óxido refractario ya no es un material distinto separado dentro de la composición. Sin embargo, la presencia de titanio se puede identificar en la mayoría de los casos a partir de un análisis de difracción de rayos X de polvos (XRD, por sus siglas en inglés), y también es posible determinar los componentes de la composición y la proporción de la composición derivada del material de óxido refractario que contiene titania por métodos analíticos comunes en la técnica, tales como fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) y análisis de espectrometría con plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés)

20 La titania está presente en una cantidad en el intervalo de 70 a 100% en peso, especialmente en el intervalo de 90 a 100% en peso. Está especialmente presente en una cantidad en el intervalo de 95 a 100% en peso. Se prefiere especialmente que la titania sea el componente predominante y particularmente el único componente del material de óxido refractario. Si se utiliza otro material de óxido refractario, éste sería sílice. Se han encontrado buenos resultados usando una mezcla de titania y sílice como material de óxido refractario.

25 La titania está disponible de forma natural en varias formas o polimorfos: rutilo, anatasa y brookita. La forma más estable térmicamente de titania es rutilo y a temperaturas muy altas la forma de anatasa puede transformarse en la forma de rutilo. Cualquiera de estas formas de titania puede estar presente en la composición de catalizador de la invención. Se han conseguido buenos resultados usando titania que tiene más del 70% en peso en la forma de anatasa, lo más adecuadamente de 80 a 100% en peso, y especialmente 100% en peso de anatasa.

30 Se ha encontrado que el tamaño de partícula de la titania puede influir y acentuar la actividad de la composición catalítica final. Los polvos de titanio para usar en la presente invención tienen un diámetro medio de partícula de 50 micrómetros o menos, preferiblemente un diámetro de partícula de 20 micrómetros, más preferiblemente un diámetro de partícula de 10 micrómetros o menos y especialmente un diámetro de partícula de 5 micrómetros o menos. Generalmente, el diámetro medio de partícula mínimo de la partícula en la titania utilizada es del orden de 0,005 micrómetros. En este caso, el diámetro medio de partícula es el diámetro del 50% de las partículas, también denominado D_{v50} .

35 Los materiales de partida de titania muy adecuados están disponibles en Millenium Chemicals, Degussa y Haishunde. Por ejemplo, las calidades DT-51D y G5 de Millenium; la calidad P25 de Degussa y la calidad FCT010925 de Haishunde. Las mezclas de titania y otros materiales de óxido refractario también están fácilmente disponibles en el comercio, por ejemplo, mezclas de sílice-titania tales como la calidad FTS 01 de Haishunde.

La superficie específica según el método B.E.T. de la titania utilizada se sitúa adecuadamente en el intervalo de 10 a 700 m^2/g , más preferiblemente de 20 a 400 m^2/g .

40 El metal del Grupo VIII es preferiblemente uno o dos metales no nobles seleccionados entre níquel, cobalto y hierro.

45 Preferiblemente, el metal del Grupo VIII se selecciona entre níquel, cobalto y una combinación de níquel y cobalto. Lo más preferiblemente, el metal del Grupo VIII es níquel. El metal del grupo VIB es preferiblemente uno o dos metales no nobles seleccionados entre cromo, molibdeno y wolframio. El metal del Grupo VIB se selecciona más preferiblemente entre el molibdeno, el wolframio y una combinación de los dos. El metal del Grupo VIB más preferido depende de la temperatura de uso final. En aplicaciones en las que el uso final se encuentra a una temperatura del reactor por debajo de 380°C, es preferiblemente molibdeno, y cuando la temperatura de uso final es de 380°C o superior, es preferiblemente wolframio o una mezcla de molibdeno y wolframio.

Una composición de catalizador preferida para usar en la presente invención, expresada de forma elemental, es una composición de catalizador de la fórmula general, en base al óxido,

55 $(X)_b (M)_c (Z)_d (O)_e$ (I)

en la que,

X representa al menos un metal no noble del Grupo VIII;

M representa al menos un metal no noble del Grupo VIb;

5 Z representa titanio y opcionalmente uno o más elementos seleccionados de aluminio, silicio, magnesio, circonio, boro y cinc;

O representa oxígeno;

uno de b y c es el número entero 1;

y

10 d, e, y el otro de b y c cada uno es adecuadamente un número mayor que 0 de tal modo que la relación en moles de b:c está en el intervalo de 0,2:1 a 10:1, la relación en moles de d:c está en el intervalo de 0,1:1 a 30:1, y la relación en moles de e:c está en el intervalo de 3,4:1 a 73:1;

15 Como se ha indicado anteriormente, X es preferiblemente uno o dos metales no nobles seleccionados entre níquel, cobalto y hierro. Preferiblemente, X se selecciona entre níquel, cobalto y una combinación de níquel y cobalto. Lo más preferiblemente X representa níquel. El metal M es preferiblemente uno o dos metales no nobles seleccionados entre cromo, molibdeno y wolframio. M se selecciona más preferiblemente entre molibdeno, wolframio y una combinación de los dos. El metal M más preferido depende de la temperatura de uso final, como se ha indicado anteriormente.

20 El elemento representado por Z junto con una porción del componente de oxígeno, se deriva del material de partida de óxido inorgánico refractario. Lo más preferiblemente, Z representa titanio como el elemento predominante, especialmente el único. Como elementos adicionales opcionales Z, aluminio y la sílice son los más preferidos. Las cantidades pequeñas adicionales (en el intervalo de 1 a 3% en peso) de óxido de cinc en el material de partida de óxido refractario pueden ser ventajosas para aumentar el superficie específica de la composición de catalizador.

25 Los números b, c y d representan los valores de relación en moles relativa que se dan tomando un componente como un patrón o una referencia. En este caso, uno de b y c se toma como la referencia y se designa como el número entero 1. Los otros valores se establecen así como valores relativos, basando uno de los metales X y M en base al óxido. El valor e indica el valor de la relación en moles para el oxígeno en la composición (I) que será fijado por la estequiometría de $(X)_b (M)_c (Z)_d (O)_e$.

30 Preferiblemente c es el número entero 1, y la relación b:c está en el intervalo de 0,4:1 a 7:1, lo más preferiblemente de 0,5:1 a 5:1, especialmente de 0,8:1 a 3:1; la relación d:c está en el intervalo de 0,2:1 a 10:1, lo más preferiblemente de 0,3:1 a 5:1, especialmente de 0,4:1 a 3:1; y esto da como resultado que la relación e:c esté en el intervalo de 3,8:1 a 30:1, lo más preferiblemente de 4,1:1 a 18:1, especialmente de 4,6:1 a 12:1.

35 Se han obtenido buenos resultados cuando X es níquel; M es molibdeno; Z es titanio; O es oxígeno; c es 1; b:c está en el intervalo de 0,5:1 a 3:1, especialmente de 0,8:1 a 2,5:1, y es lo más especialmente de 1:1 a 2:1; d:c está en el intervalo de 0,2:1 a 4:1, especialmente de 0,3:1 a 3:1, y es lo más especialmente de 0,4:1 a 2:1; y e:c está en el intervalo de 3,9:1 a 14:1, especialmente de 4,4:1 a 12:1, y es lo más especialmente de 5:1 a 9:1.

40 Dependiendo del método de preparación que se sigue para preparar la composición de catalizador para usar en la invención, podría haber amoníaco residual, especies orgánicas y/o especies de agua presentes; siguiendo diferentes métodos, pueden estar presentes diferentes cantidades así como diferentes tipos de especies. Con respecto al agua, también las condiciones atmosféricas pueden afectar a la cantidad presente en la composición catalítica. Por lo tanto, para asegurar que la definición de la composición catalítica no sea distorsionada por condiciones atmosféricas o de preparación, la definición utilizada en esta invención, tanto en base elemental como en base al porcentaje, se da en base al óxido.

45 Para establecer la composición de catalizador en base al óxido, se lleva a cabo un análisis elemental sobre una muestra una vez que se han eliminado todos los componentes volátiles, por ejemplo, calentando a fondo, por ejemplo, a una temperatura superior a 400°C durante un mínimo de 60 minutos, de acuerdo con la práctica habitual en la técnica.

50 Expresado en una base porcentual en peso, muy apropiadamente la cantidad de metal o metales del Grupo VIII se encuentra en el intervalo de 2 a 80% en peso como óxido y basado en el catalizador total, pero preferiblemente está en el intervalo de 6 a 75, más preferiblemente de 10 a 65, especialmente de 14 a 53% en peso. Muy adecuadamente, la cantidad de metal o metales del Grupo VIb está en el intervalo de 5 a 90% en peso como el óxido, preferiblemente de 10 a 80% en peso, más preferiblemente de 15 a 75% en peso, y especialmente de 27 a 70% en peso.

La cantidad total de metales del Grupo VIII y del Grupo VIb en la composición de la invención, como el óxido, está

muy adecuadamente en el intervalo de 30 a 95% en peso, preferiblemente de 50 a 95% en peso. La cantidad mínima de metales totales es adecuadamente de 30% en peso, pero es generalmente de 50% en peso, más preferiblemente de 65% en peso, y especialmente de 70% en peso. Preferiblemente, la cantidad máxima es de 95% en peso, más preferiblemente de 90, especialmente de 85% en peso. En especial, las cantidades totales de metales son sustancialmente de 80% en peso.

El equilibrio de la composición de catalizador, en base al óxido, se deriva generalmente a partir de un material de óxido refractario, adecuadamente en una cantidad en el intervalo de 5, más preferiblemente de 10, y especialmente de 12% en peso, a 70% en peso, preferiblemente a 50% en peso, más preferiblemente a 35% en peso, lo más preferiblemente a 30% en peso, especialmente a 25% en peso. Las composiciones preferidas contienen de 10 a 30% en peso, más preferiblemente de 15 a 25% en peso, y en especial contienen sustancialmente 20% en peso, en base al óxido.

Se han obtenido buenos resultados cuando X es níquel y está presente en una cantidad en el intervalo de 8 a 55% en peso, preferiblemente de 13 a 50% en peso, y especialmente de 17 a 44% en peso; y cuando M es molibdeno presente en una cantidad en el intervalo de 20 a 80% en peso, preferiblemente de 30 a 70% en peso, y especialmente de 35 a 66% en peso; y cuando el titanio está presente en una cantidad en el intervalo de 8 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 35% en peso, y especialmente de 15 a 30% en peso, todos en base al óxido, es decir, en forma de NiO/MoO₃/TiO₂.

En una composición de catalizador para su uso en la invención, cuando no se evalúa en base al óxido, puede haber en el intervalo de 0 a 10% en peso, en base al catalizador total, de especies residuales, por ejemplo, especies orgánicas, de amoniaco y/o de agua, y lo más comúnmente de 3 a 8% en peso. La presencia y la cantidad de dichos componentes se pueden determinar mediante técnicas de análisis habituales.

La composición de catalizador de la presente invención se puede preparar mediante cualquier procedimiento de precipitación adecuado.

Además, se proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de catalizador para ser usada en la presente invención, en el que uno o más compuestos de metales del Grupo Vlb se combinan con uno o más compuestos de metales del Grupo VIII, y con un material de óxido refractario que contiene titanía, en presencia de un líquido prótico y opcionalmente un compuesto alcalino; y la composición de catalizador se recupera después de la precipitación.

El procedimiento de preparación puede desarrollarse muy convenientemente por el procedimiento descrito en el documento de patente US 6.162.350, en el documento de patente WO 00/41810, o incluso descrito en el documento de patente EP-A-1 090 682, en el que los compuestos metálicos están completamente disueltos o parcialmente disueltos en el líquido utilizado, preferiblemente un líquido prótico, especialmente agua o líquido que contiene agua, con la adición de la cantidad apropiada de material de óxido refractario a uno de los componentes de partida o a una mezcla de componentes de partida. Cuando se utilizan tanto metales completamente disueltos como compuesto alcalino, se prefiere añadir una disolución de metales completamente disueltos en lugar de una suspensión de material de óxido refractario y compuesto alcalino; esto proporciona materiales preferidos durante el proceso de adición de compuesto alcalino a una suspensión de óxido refractario sólido y metales completamente disueltos.

Lo más preferiblemente, sin embargo, es realizar la preparación mediante un procedimiento que comprende calentar una composición de precursor que está en forma de, o es recuperada a partir de, una suspensión, opcionalmente después de envejecerla a una temperatura en el intervalo de 20 a 95°C durante un mínimo de 10 minutos, obteniéndose dicha suspensión (co)precipitando, en tiempo y temperatura suficientes, uno o más compuestos del Grupo Vlb, uno o más compuestos del Grupo VIII, uno o más materiales de óxidos refractarios, y un compuesto alcalino, en un líquido prótico. Este procedimiento produce un material que proporciona una alta resistencia al aplastamiento cuando se moldea, por ejemplo, cuando se extruye. Cuando los compuestos metálicos se utilizan como sólidos (y uno o más se disuelven parcialmente al entrar en contacto con el líquido prótico), la resistencia al aplastamiento del catalizador conformado resultante es aún mayor, pese a que la razón de esto no se entiende completamente.

Por lo tanto, preferiblemente, los compuestos metálicos utilizados en el procedimiento de la invención se añaden al líquido prótico en forma sólida.

Los compuestos metálicos y el óxido refractario se utilizan adecuadamente en las cantidades en peso porcentuales ya anteriormente analizadas.

Expresada en términos elementales, la composición catalítica preferida se prepara preferiblemente por la descomposición de un precursor de la fórmula general



En la que a es un número mayor que 0, y X, M, Z, b, c, d y e tienen los significados anteriormente proporcionados. La relación en moles de a: (b + c) es adecuadamente de 0,1:1 a 5:1, preferiblemente de 0,1:1 a 3:1, especialmente

de 0,5:1 a 2:1. Preferiblemente, c es el número entero 1 y la relación en moles b:c es de 0,4:1 a 7:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 5:1, especialmente de 0,8:1 a 3:1; la relación en moles representada por d:c es preferiblemente de 0,2:1 a 10:1, más preferiblemente de 0,3:1 a 5:1, especialmente de 0,4:1 a 3:1; y la relación en moles representada por e:c es preferiblemente de 3,8:1 a 30:1, más preferiblemente de 4:1 a 18:1, especialmente de 4,6:1 a 12:1.

La descomposición o calentamiento del precursor se realiza a una temperatura elevada en el intervalo de 100 a 600°C, preferiblemente de 120 a 450°C, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 250 a 400°C. La descomposición puede tener lugar en una atmósfera inerte, tal como bajo nitrógeno, cualquier gas noble o una mezcla de los mismos, o en una atmósfera oxidativa, por ejemplo, en oxígeno, oxígeno-nitrógeno, aire, o una mezcla de uno o más de los mismos, o en una atmósfera reductora, tal como hidrógeno, sulfuro de hidrógeno o una mezcla de los mismos. La descomposición puede tener lugar durante el procesamiento de la suspensión o durante el procesamiento posterior de la composición para su uso, por ejemplo, durante la extrusión o calcinación antes o después de la conformación.

El procedimiento de preparación preferido de la presente invención implica poner en contacto una o más suspensiones de los metales deseados en un líquido prótico (por ejemplo agua) en el que uno o más de los compuestos metálicos, especialmente ambos, están en fase sólida y disuelta simultáneamente, con un óxido refractario en presencia de un compuesto alcalino a una temperatura y durante un tiempo suficientes para producir el precursor. Es posible para cada tipo de metal que el metal sea proporcionado por dos compuestos metálicos, uno de los cuales es soluble en el líquido prótico y el otro es sólo parcialmente soluble. Metal en este contexto no se refiere a los metales en fase metálica sino a compuestos metálicos que contienen los iones metálicos necesarios.

Es posible que todos los componentes se añadan al líquido prótico al mismo tiempo o consecutivamente. También, es posible que uno o más de los compuestos metálicos y el óxido refractario estén en fase de suspensión con el líquido prótico, y que los componentes restantes sean añadidos a los mismos.

El procedimiento implica lo más adecuadamente el mezclamiento de mezclas en fase de suspensión de los compuestos de metal o metales del Grupo Vlb y del Grupo VIII en agua u otro líquido prótico mezclado a temperatura elevada con una suspensión de un compuesto alcalino y el material de óxido refractario también en agua u otro líquido prótico. Aunque el orden de adición para formar suspensiones de los compuestos individuales no es crítico para la formación de la composición de catalizador, los autores de la presente invención han encontrado que cuando el compuesto alcalino se añade a una suspensión de metales parcialmente disueltos y el óxido refractario, se producen materiales catalíticos muy útiles. Sin embargo, es posible añadir la suspensión de metales al compuesto alcalino, estando el óxido refractario presente en uno u otro o en ambos, y todavía obtener composiciones catalíticas útiles.

La combinación o el mezclamiento se pueden llevar a cabo por cualquier medio convencional, por ejemplo, mediante un agitador de anclaje, o un método de alta energía y alto impacto, por ejemplo, utilizando una máquina Ultra Turrax.

Durante el procedimiento de combinación o mezclamiento, los componentes de las suspensiones se (co)precipitan para formar sólidos de la composición precursora, preferiblemente bajo la acción del agente de precipitación alcalino. Normalmente, el término 'coprecipitación' se utiliza cuando dos o más compuestos que se disuelven, se precipitan fuera de la disolución. En el procedimiento preferido de la invención, una parte de los compuestos no se disuelven y es posible que uno o más componentes disueltos se precipiten sobre el componente o componentes sólidos. Por lo tanto, los autores de la presente invención prefieren utilizar en la misma la terminología '(co)precipitación' cuando se refiere a la precipitación de materiales, al menos uno de los cuales está en un estado parcialmente disuelto. El procedimiento se controla adecuadamente mediante el mantenimiento de una temperatura apropiada durante un tiempo apropiado para conseguir el precursor deseado. Es un asunto rutinario determinar las combinaciones de temperatura/tiempo apropiadas para un producto final deseado. Convenientemente, la temperatura estará en el intervalo de 25 a 95°C y el tiempo de (co)precipitación estará en el intervalo de 10 minutos a 2 horas. Aunque los productos finales esencialmente deseados surgen de un control de ambas condiciones, se observa que el funcionamiento del proceso de (co)precipitación a temperaturas más altas puede causar una disolución excesiva de los componentes de metales como para permitir un buen producto final; a una temperatura demasiado baja, se puede producir una disolución insuficiente.

En una realización preferida, se espera una concentración de suspensión inicial en el intervalo de 2 a 40, preferiblemente de 2 a 25% en peso de contenido de sólidos nominal. Por contenido de sólidos nominal, se entiende la cantidad de sólidos añadidos al líquido prótico. Preferiblemente, la cantidad de compuesto alcalino, por ejemplo, amoníaco, en la suspensión es de al menos 0,2 moles por mol de metales M + X, en base al óxido, y como máximo 50 moles por mol de metales M + X, en base al óxido. La cantidad de material alcalino puede afectar a la forma final de la composición de catalizador. La cantidad de material alcalino, por ejemplo, amoníaco, preferiblemente aplicada, debe ser de al menos 0,75 moles, más preferiblemente de al menos 0,8, especialmente de al menos 0,9 moles, por mol de metales M + X, en base al óxido. La cantidad de compuesto alcalino utilizada es preferiblemente como máximo 5, más preferiblemente como máximo 3, y especialmente como máximo 2, moles por mol de metales M + X, en base al óxido.

Los compuestos del Grupo VIII adecuados, que permanecen en fase parcialmente sólida si el disolvente es agua, y por lo tanto son preferidos, son carbonato de níquel, óxido de níquel, hidróxido de níquel, fosfato de níquel, formiato de níquel, sulfuro de níquel, molibdato de níquel o una mezcla de dos o más de los mismos. Adicionalmente, se pueden usar sales solubles tales como nitrato, sulfato o acetato de níquel en combinación con uno o más de estos compuestos y/o entre sí. También son adecuados el correspondiente cobalto u otros compuestos de metales del Grupo VIII. Los compuestos de molibdeno adecuados y preferidos (basados en un criterio similar) son molibdeno (di o tri) óxido de molibdeno, molibdato de amonio, ácido molíbdico, sulfuro de molibdeno o mezclas de los mismos. Estos materiales están comercialmente disponibles o se pueden preparar mediante técnicas de laboratorio comúnmente conocidas, por ejemplo, por precipitación. También son adecuados el correspondiente wolframio u otros compuestos de metales del Grupo VIb.

Los materiales de partida que tienen un componente C, H y O además de los metales deseados son, en general, más preferidos debido a un menor impacto sobre el medioambiente. Por lo tanto, el carbonato de níquel es más preferido, ya que puede descomponerse en óxido de níquel, dióxido de carbono y agua por calentamiento, basado en el contenido de carbonato del material de partida.

Los compuestos alcalinos adecuados aplicados para preparar la suspensión con el material de óxido refractario se seleccionan entre hidróxidos u oxohidróxidos, por ejemplo, hidróxidos de Grupo IA o IB o Grupo IIA, o IIB, silicatos de Grupo IA o Grupo IIA, carbonatos de Grupo IA o IB o Grupo IIA o IIB, y compuestos de amonio equivalentes, o mezclas de cualquiera de dos o más de los mismos. Los ejemplos adecuados incluyen hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, silicato de amonio, carbonato de amonio y carbonato de sodio. Preferiblemente, el compuesto alcalino es uno que generará iones amonio en disolución; esto incluye amoniaco que, con agua como el disolvente, generará la forma de hidróxido de amonio.

Generalmente, se prefiere utilizar condiciones de mezclamiento y precipitación, que mantengan los disolventes por debajo de las temperaturas del punto de ebullición del disolvente aplicado, es decir, por debajo de 100°C en el caso del agua. El pH de las suspensiones se mantiene generalmente en su pH natural durante todo el proceso de preparación. Sin embargo, se puede lograr convenientemente un ajuste adicional del pH, si se desea, usando compuestos ácidos o alcalinos adecuados generalmente conocidos en la técnica.

La suspensión formada se mantiene opcionalmente a temperatura ambiente o elevada durante un período de tiempo (comúnmente denominado envejecimiento) posterior al final del proceso de (co)precipitación. El tiempo de envejecimiento por lo general se encuentra en el intervalo de 10 minutos, adecuadamente de 30 minutos, preferiblemente de 4 horas; la temperatura de envejecimiento puede estar comprendida entre la temperatura ambiente, por ejemplo, de 20°C, adecuadamente de 25°C, a 95°C, preferiblemente de 55°C a 90°C y especialmente de 60°C a 80°C. El período de envejecimiento se sigue opcionalmente enfriando la mezcla obtenida a una temperatura más baja.

Después del enfriamiento opcional, la suspensión obtenida se puede procesar de varias maneras diferentes para recuperar el contenido de sólidos, procedimiento que puede implicar filtración, secado por pulverización, secado por evaporación, y destilación al vacío. Por evaporación se entiende cualquier proceso de expulsión del líquido prótico, por ejemplo agua, o secado por medio de procedimientos de desecación y de reducción por ebullición. El sistema utilizado dependerá de una serie de factores locales, que incluyen las legislaciones medioambientales y la disponibilidad de energía. Los más preferidos son la filtración y el secado por pulverización. El primero es rápido y no requiere mucha energía, pero requiere varias etapas reiterativas, especialmente en procesos de fabricación de bucle cerrado donde las aguas madres son reutilizadas, y produce mayores volúmenes de agua residual; este último es de alto consumo de energía pero genera poco desperdicio.

La combinación más preferida es usar el procedimiento preferido de preparación de la suspensión (utilizando un compuesto alcalino) en combinación con el secado por pulverización.

El producto sólido así preparado es un polvo que tiene una pérdida en ignición (LOI, por sus siglas en inglés) de 5 a 95%.

En este caso, la pérdida de ignición (LOI) de un material es la cantidad relativa de masa perdida al calentar el material a 540°C siguiendo el procedimiento: la muestra se mezcla bien para evitar cualquier inhomogeneidad. La muestra ya pesada se transfiere a un crisol ya pesado y precalcinado. El crisol se coloca en un horno precalentado a 540°C durante un tiempo mínimo de 15 minutos, pero típicamente durante 1 hora. El crisol que contiene la muestra seca se pesa de nuevo, y la LOI se determina de acuerdo con la fórmula:

$$\text{LOI}\% = (w - w_{\text{calc}}) / w * 100 \%$$

en la que, w es el peso original de la muestra, w_{calc} es el peso de la muestra calcinada después del calentamiento en el horno, ambos corregidos con respecto al peso del crisol.

El polvo preparado puede ser secado antes de un procesamiento adicional opcional, especialmente cuando se ha usado filtración para aislar o recuperar los sólidos. Este secado o envejecimiento puede tener lugar en cualquier atmósfera adecuada, por ejemplo, inerte, tal como nitrógeno, gases nobles o mezclas de los mismos, o gases

oxidativos, tales como oxígeno, oxígeno, mezcla de nitrógeno, aire o mezclas de los mismos, o una atmósfera reductora, tal como hidrógeno o mezclas de gases o mezclas reductoras e inertes con o sin presencia de amoniaco y/o humedad del agua. La temperatura de secado se prefiere que esté en el intervalo de 20, usualmente de 25, a 200°C, preferiblemente de 55 a 150°C y especialmente de 70 a 130°C.

- 5 En el procedimiento de la invención, la composición catalítica preparada se puede someter además a una cualquiera o más de las siguientes etapas de procedimiento llevadas a cabo en cualquier orden adecuado: enfriamiento; opcionalmente, aislamiento; secado; conformación; preferiblemente, por extrusión sin usar auxiliares de extrusión; calcinación; y sulfuración.

El polvo se puede usar como tal o, más preferiblemente se usa como una formulación de catalizador conformada.

- 10 Opcionalmente, el polvo obtenido se calcina antes de la conformación. Las temperaturas de calcinación adecuadas están en el intervalo de 100 a 600°C, preferiblemente de 120 a 450°C, por ejemplo, por debajo de 400°C. La calcinación también se puede llevar a cabo en cualquier atmósfera adecuada, por ejemplo, gases inertes como nitrógeno, gases nobles o una mezcla de los mismos, o en una atmósfera reactiva, por ejemplo, oxígeno, oxígeno-nitrógeno, aire, o una mezcla de uno o más de los mismos, o una mezcla de gases inertes y reactivos.

- 15 Antes de la conformación, el polvo obtenido se mezcla opcionalmente con materiales adicionales tanto en fase sólida como en la líquida. Aquellos en estado sólido incluyen materiales catalíticamente activos, por ejemplo, otros materiales catalíticos generalmente utilizados en aplicaciones de hidrotreatmento. También, es posible combinar el polvo obtenido con materiales catalíticamente activos que se usan en otros procesos de hidroconversión, por ejemplo, hidrocrackeo. De este modo, el polvo se puede combinar con un componente de craqueo, tal como un
20 componente zeolítico u otro que provoque el hidrocrackeo - la conversión de una carga de alimentación de hidrocarburo en uno de un punto de ebullición más bajo. Tales componentes incluyen materiales de faujasita, tales como zeolita Y, ZSM-5, ZSM-21, zeolita beta, o combinaciones de los mismos. Ciertos materiales de sílice alúmina amorfa tienen una función de craqueo y se pueden utilizar. Es innecesario añadir al polvo cualquier material que actúe únicamente como un aglutinante, pero, por supuesto, es posible.

- 25 Cuando se desee, se pueden añadir otros materiales suplementarios. Estos incluyen materiales normalmente añadidos durante las preparaciones de catalizador convencionales. Los ejemplos adecuados son materiales de fósforo, por ejemplo, ácido fosfórico, fosfato de amonio o compuestos orgánicos de fósforo, compuestos de boro, compuestos que contienen flúor, metales de tierras raras, metales de transición adicionales o mezclas de los mismos. Pueden añadirse compuestos de fósforo en cualquier etapa de la preparación. Si, por ejemplo, se usa
30 alúmina como parte del material de óxido refractario, se pueden usar compuestos de fósforo para peptizar (con o sin ácido nítrico).

- Además, los materiales añadidos pueden incluir aditivos típicamente referidos en la técnica como 'agentes conformadores' o 'auxiliares conformadores'. Estos aditivos pueden comprender estearatos, tensioactivos, grafito, o mezclas de los mismos. Sin embargo, para una resistencia máxima en los materiales conformados resultantes,
35 particularmente cuando la conformación es por extrusión, se prefiere minimizar la cantidad de cualquier auxiliar de extrusión convencional. Lo más preferiblemente, la conformación se realiza por extrusión en ausencia de cualquier auxiliar de extrusión.

- Los polvos secos preparados por descomposición del compuesto precursor, pueden presentar reflexiones cristalinas cuando se examinan mediante análisis de difracción de XRD de polvos. Estas reflexiones son características del
40 titanio (y cualquier cobalto) en el material preparado. Después de la conformación por extrusión y calcinación se ha encontrado que algunas de las composiciones de catalizador conformadas presentan otras reflexiones que son características del material de doble hidróxido estratificado. Este material es normalmente indeseable en un material de catalizador antes de la conformación debido a que el producto extruido resultante tiene una resistencia al aplastamiento reducida. En las composiciones de la presente invención, este material de hidróxido sólo aparece
45 surgir después de la extrusión en ciertos casos, y no se ha encontrado dicha resistencia al aplastamiento reducida.

Los materiales adecuados en fase líquida se pueden añadir adicionalmente a la mezcla de conformación obtenida, que incluye líquidos próticos, por ejemplo, agua, polioles, etc., y líquidos no próticos, por ejemplo, hidrocarburos. Los líquidos próticos, por ejemplo, agua, pueden ser añadidos, por ejemplo, con el fin de llevar el contenido de LOI de la mezcla a un nivel adecuado para la conformación.

- 50 En general, no existe un orden particular de mezclar los materiales (en forma sólida y/o líquida). Lo importante es asegurar que la muestra se mezcle bien para evitar la falta de homogeneidad. La cantidad de sólidos y líquidos adicionales añadidos durante la conformación está preferentemente en el intervalo de 0 a 95% en peso basado en el peso final, y depende de los requisitos de la aplicación catalítica anticipada. La conformación se puede realizar de varias maneras dependiendo de los requisitos de la aplicación. Estos métodos incluyen secado por pulverización,
55 extrusión, granulación y/o pelletización, entre otros.

La sulfuración se puede realizar con el fin de convertir uno o más metales en su forma activa. Si la composición se utiliza como una composición de catalizador conformada, entonces se puede sulfurar antes y/o después de la conformación. No es necesario un procedimiento de sulfuración especial para la composición de catalizador de la

invención. En general, la sulfuración se puede llevar a cabo poniendo en contacto el catalizador o precursor con un material que contiene azufre, por ejemplo, azufre elemental, sulfuros, disulfuros, etc. en fase gaseosa o líquida. La sulfuración se puede llevar a cabo en cualquier etapa del procedimiento de conformación, incluyendo antes de la primera etapa de secado opcional. Sin embargo, se prefiere que la sulfuración se lleve a cabo sólo antes de la conformación cuando cualquiera de los tratamientos térmicos subsiguientes realizados se lleve a cabo bajo una atmósfera adecuada que impida la conversión de la fase (parcialmente) sulfurada de nuevo a un estado de óxido.

Preferiblemente, la etapa de sulfuración se lleva a cabo después de la etapa o etapas de conformación, y, si se aplica, después de la última etapa de calcinación. La sulfuración se puede llevar a cabo *ex situ* (con un procedimiento apropiado) antes de cargar el catalizador en una unidad de hidroprocesamiento. Los procedimientos *ex-situ* comunes son el procedimiento ACTICAT (CRI International Inc.) y el procedimiento SULFICAT (Eurecat US Inc.). Sin embargo, se prefiere que el último procedimiento de sulfuración se lleve a cabo *in situ* como sigue.

El catalizador se sulfura en la forma de catalizador activo por medio de sulfuración llevada a cabo en presencia de hidrógeno, ya sea poniendo en contacto el catalizador con la carga de alimentación líquida (en fase líquida o parcialmente gaseosa) que contiene y/o está enriquecida en azufre, que está presente en forma de un compuesto de azufre orgánico y/o azufre elemental, o en presencia de un gas que contiene azufre, o una mezcla de los mismos.

La superficie específica del producto conformado final medida por el método B.E.T., utilizando nitrógeno como adsorbato, se sitúa generalmente en el intervalo de 10 a 350 m²/g, preferiblemente de 30 m²/g, más preferiblemente de 40 m²/g a preferiblemente de 300 m²/g, más preferiblemente de 200 m²/g. El volumen de poro del producto final, medido usando adsorción de nitrógeno hasta 95 nm en la curva de adsorción según B.E.T. se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,002 a 2,0 m³/g, preferiblemente de 0,05 a 1,5 cm³/g, más preferiblemente a 1,2 cm³/g. El más preferido es un volumen de poro en el intervalo de 0,08 a 1,0 cm³/g. La resistencia al aplastamiento en lecho plano, medida por la norma ATSM D 6175, es preferiblemente superior a 100 N/cm.

Los catalizadores que comprenden una composición de catalizador de la presente invención exhiben una actividad muy alta para hidrodesulfuración e hidrogenación de cargas de alimentación de hidrocarburos. Esta actividad es superior a la encontrada para catalizadores NiMo y CoMo equivalentes preparados por (co)precipitación con alúmina o sílice.

Aunque sin desear estar limitados por ninguna teoría, actualmente se cree que esta actividad excepcional es el resultado de un alto factor de dispersión para los metales a través del material de óxido, logrado mediante el control cuidadoso del procedimiento de (co)precipitación. La alta dispersión no debe confundirse con uniformidad de la dispersión; Las composiciones de catalizador para usar en y de la invención tienen una alta actividad con metales dispersados por el material de óxido, pero no necesariamente están uniformemente dispersos.

Las composiciones de catalizador usadas en la invención tienen una actividad particularmente buena para la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrogenación (HDN). En la técnica de procesamiento de refinería, se pueden usar una serie de términos para referirse a procesos que requieren alguna actividad de HDS y HDN. Estos términos incluyen hidrotratamiento, hidroacabado, hidrofinado e hidrorrefinado. Por lo tanto, las composiciones usadas en la presente invención se utilizan en todas estas reacciones de hidroprocesamiento. También, se ha encontrado actividad útil de hidrogenación particularmente de compuestos aromáticos (también conocida en la técnica como hidrodesaromatización) para estas composiciones.

Las cargas de alimentación de hidrocarburos que contienen azufre y nitrógeno incluyen cualquier petróleo bruto o aceite de petróleo o fracción de los mismos que tengan un contenido medible de azufre y nitrógeno. Las cargas de alimentación pueden ser previamente no tratadas o han sido sometidas a un tratamiento tal como fraccionamiento, por ejemplo, destilación atmosférica o al vacío, craqueo, por ejemplo, craqueo catalítico, craqueo térmico, o hidrocrqueo, o cualquier otro tratamiento de hidroprocesamiento.

Ejemplos de cargas de alimentación de hidrocarburos adecuadas incluyen gasóleos ligeros y pesados catalíticamente craqueados, gasóleo hidrotratado, destilado de destilación ligera, aceite de ciclo ligero, gasóleo de vacío, gasóleo ligero, gasóleo de destilación directa, gasóleo de coquización, gasóleo sintético y mezclas de dos o más de los mismos. Otras posibles cargas de alimentación incluyen aceites desasfaltados, ceras obtenidas de un proceso de síntesis de Fischer-Tropsch, residuos largos y cortos y crudos de síntesis, originados opcionalmente a partir de arena de alquitrán, aceites de esquisto, procedimientos de mejora de residuos y biomasa.

El material de alimentación puede tener un contenido de nitrógeno de hasta 10.000 ppm en peso (partes por millón en peso), por ejemplo, hasta 2.000 ppm en peso, y un contenido de azufre de hasta 6% en peso. Típicamente, los contenidos de nitrógeno están en el intervalo de 5 a 5.000 ppm en peso, lo más adecuadamente en el intervalo de 5 a 1.500 o hasta 1.000, por ejemplo, de 5 a 500 ppm en peso, y los contenidos de azufre están en el intervalo de 0,01 a 5% en peso. Los compuestos de nitrógeno y azufre suelen estar en forma de compuestos de azufre y nitrógeno orgánicos simples y complejos.

Las composiciones de catalizador se pueden aplicar a cualquier tipo de reactor, pero son más adecuadas para su uso en un reactor de lecho fijo. Si es necesario se pueden utilizar dos o más reactores en serie que contienen el catalizador.

5 Las composiciones de catalizador se pueden aplicar en configuraciones de lecho simple y de lecho apilado, donde las composiciones se cargan junto con capas de otro catalizador de tratamiento en una o una serie de reactores en orden consecutivo. Dicho otro catalizador puede ser, por ejemplo, un catalizador de hidroprocesamiento adicional o un catalizador de hidrocrqueo. Cuando la composición usada en la invención se expone primero a la carga de alimentación, un segundo catalizador es lo más adecuadamente un catalizador que es susceptible al envenenamiento por nitrógeno.

El procedimiento de uso de la invención se puede ejecutar con el flujo de hidrógeno gaseoso en posición cocorriente o contracorriente al flujo de la carga de alimentación.

10 El procedimiento de uso de la invención se lleva a cabo bajo las condiciones de temperatura y presión elevadas que son convencionales para la reacción de hidroprocesamiento correspondiente deseada. Generalmente, las temperaturas de reacción adecuadas están en el intervalo de 200 a 500°C, preferiblemente de 200 a 450°C, y especialmente de 300 a 400°C. Las presiones totales del reactor adecuadas están en el intervalo de 1,0 a 20 MPa.

15 Las presiones parciales de hidrógeno típicas (en la salida del reactor) están en el intervalo de 1,0 a 20 MPa (de 10 a 200 bares), y preferiblemente de 3,0 a 15,0 MPa (de 50 a 150 bares), especialmente a 3 a 10 Mpa (de 30 a 100 bares) a las que se ha encontrado que las composiciones de presión de la presente invención tienen una actividad particularmente mejorada.

El caudal del gas hidrógeno en el reactor está más adecuadamente en el intervalo de 10 a 2.000 NI / kg de alimentación líquida, por ejemplo de 100 a 1.000 NI / kg, más adecuadamente de 150 a 500 NI / kg.

20 Una velocidad espacial horaria de líquido típica está en el intervalo de 0,05 a 10 kg de carga de alimentación por litro de catalizador por hora (kg / l / h), adecuadamente de 0,1 a 10, preferiblemente a 5, más preferiblemente de 0,5 a 5, kg / l / h.

Las composiciones para usar en la presente invención normalmente se sulfuran antes de su uso. Dichos procedimientos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los procedimientos adecuados se han analizado anteriormente.

25 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

Ejemplos

30 En estos ejemplos se han seguido los siguientes métodos de ensayo para proporcionar las mediciones según el método B.E.T proporcionadas: ASTM D 3663-99, modificada por ISO 9277, con secado de la muestra a 300°C durante 60 minutos antes de la medición, y usando nitrógeno como adsorbato. Volumen de poro: obtenido a partir de la adsorción de nitrógeno hasta 95 nm en la curva de adsorción según el método B.E.T.

Las proporciones nominales de la composición se proporcionan en la presente memoria como porcentajes en peso.

Con la excepción de los Ejemplos 9 y 10, la titania utilizada en cada uno de los ejemplos de la invención es la calidad DT-51D obtenible de Millenium Chemicals que tiene un superficie específica según el método B.E.T de 88 m²/g y es 100% anatasa de titania, en base al óxido.

35 Ejemplo 1

CoO / MoO₃ / TiO₂ - 41% en peso / 39% en peso / 20% en peso

40 En un bulbo de 5 litros, se calentaron 2.933 g de agua a 80°C. A continuación, se añadieron al agua 84,2 g de titania, 273,1 g de carbonato de cobalto y 184,9 g de dimolibdato de amonio (que contenía 56,5% en peso de Mo). Poco después, se añadieron 161,5 g de disolución de amoniaco (25% en peso de contenido de amoniaco) mientras se mantenía la temperatura a 80°C. El pH fue de 9,5. Después de 30 minutos se detuvo el calentamiento.

La suspensión se secó por pulverización. En total se recuperaron 453 g de material sólido. El polvo se extruyó, se secó y se calcinó a 300°C en aire.

Los materiales extruidos así obtenidos presentan una superficie específica B.E.T. de 63,8 m²/g. El volumen de poro de nitrógeno, medido hasta 95 nm en la curva de adsorción B.E.T., fue de 0,23 cm³/g.

45 Ejemplo 2

CoO / MoO₃ / TiO₂ - 27% en peso / 53% en peso / 20% en peso

50 En un bulbo de 2 litros, se pesaron 1.506 g de agua y se calentaron a 80°C. Posteriormente, uno tras otro, se añadieron los siguientes compuestos: 42,1 g de TiO₂, 95,4 g de carbonato de cobalto y 124,1 g de dimolibdato de amonio. La suspensión se agitó durante 5 minutos mientras la temperatura se mantenía a 80°C. A continuación, se añadieron 55,7 g de disolución de amoniaco al 25% en peso a la suspensión.

La temperatura se mantuvo a 80°C durante 30 minutos. El pH fue de 9,7 (determinado a partir de una pequeña parte de la muestra de ensayo enfriada a temperatura ambiente y el pH se midió a temperatura ambiente). Después de 30 minutos, se detuvo el calentamiento y la suspensión se secó por pulverización durante aproximadamente 30 minutos.

- 5 El polvo obtenido se extruyó, se secó y se calcinó. El producto presentó una superficie específica B.E.T. de 56,4 m²/g. El volumen de poro de nitrógeno, medido hasta 95 nm en la curva de adsorción B.E.T., fue de 0,097 cm³/g.

Ejemplo 3

CoO / MoO₃ / SiO₂ (muestra comparativa) - 27% en peso / 53% en peso / 20% en peso

- 10 En un bulbo de 2 litros, se midieron 1.000 g de agua, 124,1 g de dimolibdato de amonio y 91,54 g de carbonato de cobalto (59,84% en peso de CoO) al agua, mientras se agitaba con un agitador de tipo pseudo-anclaje. La suspensión se calentó a 80°C durante media hora. Además, se preparó simultáneamente otra suspensión de 44,9 g de sílice, (SIPERNAT 50) 502 g de agua y 55,7 g de amoniaco (25% en peso de contenido de amoniaco).

- 15 Tan pronto como la primera suspensión se puso en 80°C, ésta se añadió a la suspensión que contenía metal. La temperatura se mantuvo a 80°C durante la hora restante, mientras que el pH era de 7,4. La suspensión resultante se secó por pulverización y se obtuvieron 206 g de polvo.

El polvo se extruyó, se secó y se calcinó a 300°C. Los materiales extruidos así obtenidos presentaron una superficie específica según el método B.E.T. de 74 m²/g. El volumen de poro de nitrógeno, medido hasta 95 nm en la curva de adsorción B.E.T. fue de 0,24 cm³/g.

Ejemplo 4

- 20 *Comparación del ensayo de gasóleo de los catalizadores del Ejemplo 1, Ejemplo 2 y Ejemplo 3*

- 25 Los ensayos de hidrosulfurización de gasóleo (HDS, por sus siglas en inglés) se realizaron en una instalación de nanoflujo en condiciones de flujo por goteo, utilizando gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa como alimentación. Los catalizadores se trituraron y tamizaron en una fracción de tamaño de malla 30-80 que es el tamaño más adecuado para el ensayo catalítico en un reactor tubular de flujo por goteo. Después del secado, se cargaron en los reactores con SiC como diluyente para asegurar condiciones adecuadas de flujo pistón. Antes del ensayo, los catalizadores se habían sulfurado con la propia alimentación, de acuerdo con un procedimiento generalmente aplicado en la refinería para catalizadores de hidrot ratamiento calcinados.

- 30 El ensayo se realizó a 345°C, bajo una presión parcial de hidrógeno de 55 bares, con una velocidad de gas hidrógeno de 250 NI/kg de alimentación. No se añadió H₂S adicional al gas de reciclado. La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) se fijó en 1,75 l.l⁻¹.h⁻¹. La alimentación contenía 1,63% en peso de azufre orgánico y 165 ppm en peso de nitrógeno orgánico.

- 35 Se recogieron resultados del rendimiento de HDS y HDN (hidrosdesnitrogenación). Las actividades volumétricas relativas (RVA, por sus siglas en inglés) de los catalizadores se muestran en la Tabla 1 y se basan en las constantes de velocidad de reacción del pseudo primer orden (k) para las dos reacciones calculadas a partir del contenido de azufre y nitrógeno de la corriente de efluente. Por esto, el resultado de una ronda de ensayo (en este caso, ese para el catalizador del Ejemplo 3) se fija en una conversión del 100% y la RVA para los otros catalizadores de ensayo indica qué porcentaje de aumento de actividad se encontró. Para los catalizadores de los ejemplos 1 y 2 los valores de HDS RVA son excepcionalmente altos; los valores de HDN RVA también aumentan significativamente.

Tabla 1

- 40 Las constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden y las actividades volumétricas relativas del Ejemplo 1, Ejemplo 2 y Ejemplo 3 en reacción HDS y HDN usando gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa como alimentación.

45	Óxido refractario	Ejemplo 1 titania	Ejemplo 2 titania	Ejemplo 3 sílice
	S en el producto (ppm en peso)	59	64	507
	Conversión de azufre (%)	99,6	99,6	96,9
	k _{HDS} (l.l ⁻¹ .h ⁻¹ . % en peso S ⁻¹)	42,6	41,2	12,8
50	Actividad HDS volumétrica relativa (%)	333%	322%	100%
	N en producto (ppm en peso)	<1,0	<1,0	4,4
	Conversión de nitrógeno (%)	99,4	99,4	97,3
	k _{HDN} (l.l ⁻¹ .h ⁻¹ . % en peso N ⁻¹)	70,8	70,3	39,3
55	Actividad HDN volumétrica relativa (%)	180%	178%	100%

La Tabla 1 demuestra claramente la ventaja de usar titanio como óxido refractario cuando se formula el catalizador con fase activa CoMo. Se puede conseguir un contenido de azufre inferior en orden de magnitud en el producto utilizando el catalizador que contiene titanio y la conversión tanto del azufre como del nitrógeno se incrementa significativamente hasta alcanzar una conversión casi total. Cuando se expresa como actividad volumétrica relativa: la actividad de hidrodesulfuración es aproximadamente tres veces mayor con titanio como óxido refractario presente, y la actividad de hidrogenitrificación es casi dos veces mayor en comparación con la contraparte de sílice.

Ejemplo 5

NiO / MoO₃ / TiO₂ - 27% en peso / 53% en peso / 20% en peso

En un bulbo de 5 litros se calentaron 2.972 g de agua a 80°C. Al alcanzar esta temperatura, se añadieron al agua 84,2 g de dióxido de titanio, 220,3 g de carbonato de níquel (39% en peso de níquel), y 248,5 g de dimolibdato de amonio. Poco después, se mezclaron 111,6 g de disolución de amoníaco (con 25% en peso de contenido de amoníaco) con la suspensión anterior. La mezcla resultante se mantuvo a 80°C durante 30 minutos. El pH fue de 8,3.

Después de 30 minutos se detuvo el calentamiento. Se recuperaron 344 g de material sólido por medio de secado por pulverización. El polvo se extruyó, y los productos extruidos verdes obtenidos se secaron y luego se calcinaron a 300°C. La superficie específica según el método B.E.T del producto resultante fue de 42 m²/g. El volumen de poro total (nitrógeno) medido hasta 95 nm en la curva de adsorción B.E.T fue de 0,123 cm³/g. El análisis elemental dio NiO / MoO₃ / TiO₂ - 27,5% en peso / 51,3% en peso / 20,8% en peso, lo que corresponde a una relación b:c = 1,0:1, d:c = 0,7:1, e:c = 5,5:1

Ejemplo 6

NiO / MoO₃ / SiO₂ (muestra comparativa) - 27% en peso / 53% en peso / 20% en peso

En un bulbo de 2 litros se pesaron 1.485 g de agua y se calentaron a 80°C. A continuación, se añadieron 44,9 g de sílice Sipernat 50, 108,7 g de carbonato de níquel (39,5% en peso de Ni) y 124,3 g de dimolibdato de amonio, al tiempo que se mantenía la temperatura a 80°C. Poco después, se añadieron a la suspensión 55,7 g de disolución de amoníaco (25% en peso de contenido de amoníaco).

Después de 30 minutos, se detuvo el calentamiento. El pH fue de 7,44. La suspensión se secó por pulverización proporcionando 204 g de polvo en total. El polvo se convirtió en el producto final por extrusión, secado y calcinación a 300°C.

La superficie específica según el método B.E.T del producto calcinado fue de 42 m²/g. Medido hasta 95 nm en la curva de adsorción de nitrógeno en el método B.E.T., el volumen de poro de nitrógeno fue de 0,132 cm³/g.

Ejemplo 7

Comparación del ensayo de gasóleo HDS y HDN de los catalizadores del Ejemplo 5 y del Ejemplo 6

Siguiendo un procedimiento de sulfuración típico que se asemeja a una operación a escala industrial, los catalizadores obtenidos por el procedimiento del Ejemplo 5 y Ejemplo 6 se convirtieron en su estado sulfúrico. La actividad catalítica de los productos así obtenidos se midió en funcionamiento HDS y HDN. Los resultados del ensayo se recogieron de un reactor tubular de microflujo en condiciones de flujo por goteo usando gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa. Se emplearon dos cargas de alimentación con propiedades casi idénticas; los detalles se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Propiedades seleccionadas de las alimentaciones utilizadas en los ensayos de rendimiento

Alimentación	Alimentación A	Alimentación B
S XRF (% en peso)	1,62	1,63
N (ppm en peso)	152	165
Densidad (20/4) (cm ³ /g)	0,86	0,86
TBP al 10% en peso (°C)	241	236
TBP al 50% en peso (°C)	316	321
TBP al 90% en peso (°C)	382	388
TBP a 96% en peso (°C)	397	403

El ensayo se realizó con un contenido de azufre efluente constante a 55 bares y a una velocidad espacial horaria del líquido de la alimentación de 1,0 h⁻¹. Los resultados de ensayos recogidos después de 500 horas de flujo, y

expresados como la temperatura (medida en °C) requerida para obtener 10 ppm en peso de azufre en el producto se muestran en la Tabla 3. El contenido de nitrógeno obtenido en el producto a las temperaturas mostradas también se da en la Tabla 3 como la medida de la actividad HDN.

Tabla 3

5 Comparación de la actividad HDS y HDN de los catalizadores a un contenido constante de azufre efluente usando un gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa como alimentación

10	Catalizador Óxido refractario	Ejemplo 5 titania	Ejemplo 6 sílice
	Alimentación aplicada	Alimentación A	Alimentación B
15	Temperatura requerida para 10 ppm en peso en peso de azufre en el producto (°C)	330	342
	Constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden para HDS ($l.l^{-1}.h^{-1}. \% \text{ en peso } S^{-1}$)	38,81	25,76
20	Actividad volumétrica relativa para HDS	151%	100%
	Contenido N en el producto a temperaturas de reacción (ppm en peso)	<1	<1
25	Constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden para HDN ($l.l^{-1}.h^{-1}. \% \text{ en peso } N^{-1}$)	54,48	41,10
	Actividad volumétrica relativa para HDN	133%	100%

30 Puede verse en la Tabla 3 que el catalizador preparado usando titania como óxido refractario, alcanza un contenido de azufre idéntico en la corriente de efluente (producto) a una temperatura inferior a 12°C. Cuando se comparan las constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden para la reacción HDS, se encuentra una constante de velocidad de reacción significativamente mayor en el caso del catalizador que contiene óxido de titanio, en comparación con la contraparte de sílice. Esto se traduce en una mejora del 51% para la actividad volumétrica usando el catalizador basado en sílice como caso base.

35 La eliminación de moléculas que contienen nitrógeno de la alimentación también se mejora considerablemente mediante el uso de titania como el soporte de catalizador. Como se muestra en la Tabla 3, a temperaturas en las que se obtuvieron 10 ppm en peso de azufre en la corriente de producto, ambos catalizadores alcanzaron contenidos de nitrógeno por debajo del límite de detección de medición.

40 La conversión de este resultado en constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden para HDN ayuda a evaluar las diferencias de actividad. En base a las constantes de velocidad de reacción, un aumento del 32,6% de la actividad volumétrica relativa para la eliminación de nitrógeno se puede atribuir al uso de titania (Ejemplo 5).

Ejemplo 8

Comparación de la actividad de saturación aromática de los catalizadores del Ejemplo 5 y del Ejemplo 6

45 También se evaluó el grado de saturación aromática en las condiciones de reacción descritas en el Ejemplo 7. Con el fin de eliminar la posible variación en los equilibrios termodinámicos, la temperatura se estableció en 345°C en estos ensayos. Esto aseguraba restos de azufre comparables para ambos catalizadores. Se utilizó como combustible el gasóleo de destilación directa de gama completa, en el que sólo se registraron ligeras variaciones en el contenido aromático entre las dos alimentaciones aplicadas en los ensayos.

50 Los niveles de conversión calculados a partir del contenido de aromáticos de la alimentación y del producto medido en mmol/g (método UV) se enumeran en la Tabla 4. Se midieron dos condiciones a una presión parcial de hidrógeno de 60 bares, a un caudal de gas de nitrógeno de 200 NI/kg aplicando velocidades espaciales horarias de 1,5 y 1,0 $l.l^{-1}.h^{-1}$ a 345°C. Como orientación, el azufre obtenido en el producto (ppm en peso) también se indica en la Tabla.

Tabla 4

Propiedades seleccionadas de la carga de alimentación usada para probar el rendimiento de saturación aromática

5	Conversión de los aromáticos UV	LHSV (l.l. ⁻¹ . h ⁻¹)			
		1,5		1,0	
		sílice	titania	sílice	titania
10	Mono aromáticos %	-15,6	5,8	6,7	27,1
	Di aromáticos %	88,1	91,7	89,6	93,2
	Tri aromáticos %	90,8	94,6	94,4	96,8
	Tri * aromáticos %	91,4	94,7	94,1	96,2

'sílice' indica el uso del catalizador del Ejemplo 6

'titania' indica el uso del catalizador del Ejemplo 5.

15 La Tabla 4 ilustra claramente el beneficio de usar titania como un óxido refractario en la composición de catalizador. El mayor beneficio se observa en la hidrogenación de compuestos monoaromáticos. A una velocidad espacial de 1,5 l.l.⁻¹. h⁻¹, el catalizador preparado con titania puede lograr una conversión positiva de los aromáticos, lo que significa una conversión más allá de la eliminación de los compuestos mono-aromáticos que se producen por la hidrogenación de los di-aromáticos, convirtiendo así también los que estaban originalmente presentes en la alimentación.

20 A una velocidad espacial horaria de líquido de 1,0 l.l.⁻¹.h⁻¹, los catalizadores que contienen sílice pueden igualar este nivel de conversión. Sin embargo, la contraparte de titania aumentó la conversión de estos compuestos mono-aromáticos a 27,1%, manteniendo el intervalo de ~ 20% de diferencia en la conversión de estos compuestos más difíciles de eliminar en la alimentación. Esto indica una actividad de hidrogenación superior previamente vista sólo con catalizadores de metales nobles.

25 Cuando se traduce en actividad volumétrica relativa, la actividad de hidrogenación para los compuestos mono-aromáticos puede verse como al menos un 60-70% mayor para los catalizadores de titanio, basándose en las actividades similares alcanzadas a 1,0 l.l.⁻¹.h⁻¹ con la muestra de sílice, como se logra a 1,5 l.l.⁻¹.h⁻¹ con la muestra de titania.

30 En la hidrogenación de los compuestos aromáticos más pesados, tales como di-aromáticos, tri-aromáticos y más pesados, la muestra que contiene titania conserva su rendimiento superior en comparación con la contrapartida de sílice.

Ejemplo 9

Comparación de la actividad utilizando titania de origen diferente

35 Siguiendo la ruta de preparación descrita en el Ejemplo 5, se han preparado varias muestras usando titania de varios orígenes pero combinadas con la misma cantidad de níquel y molibdeno. Las propiedades disponibles, tales como la superficie específica según el método B.E.T., el volumen de poro obtenido a partir de la curva de adsorción según el método B.E.T., y el tamaño medio de partícula de los polvos de titania se muestran en la Tabla 5. El porcentaje de contenido de anatasa también se muestra.

40 Tabla 5

Origen, tipo, superficie específica B.E.T. (SA), volumen de poro (PV), y tamaño de partícula (Dv₅₀) del polvo, el contenido de anatasa y el desplazamiento de temperatura requerido (Treq) para 10 ppm en peso de azufre en el producto cuando se procesa gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa en condiciones de flujo de goteo.

Origen	Tipo	N ₂ SA (m ² /g)	N ₂ PV (cm ³ /g)	Dv50 (µm)	anatasa (%)	ΔTreq (°C)
Degussa	P25	50	0,14	3,36	80	- 12
Millenium	G5	293	0,34 *	22	100	-1
	DT - 51D	88	0,32	1,56	100	- 17
Haishunde	TiO ₂ **	354	0,37	5,11	100	-17

* Obtenido de otro LOT de G5 con calidad idéntica

** FCT010925

55 Los materiales extruidos obtenidos se trituraron y tamizaron en una fracción de malla 30-80 que es adecuada para el ensayo catalítico en un reactor tubular de flujo por goteo. Después de la sulfuración adecuada usando la práctica

común de la refinería para los catalizadores de hidrotratamiento, se midió la actividad en la hidrodesulfuración. Se utilizó gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa como alimentación que tenía un contenido de azufre de 1,63% en peso. El ensayo se realizó a una velocidad espacial horaria del líquido de 1,75 l.l⁻¹.h⁻¹ con una presión parcial de hidruro de 55 bares La actividad se expresa como la diferencia en la temperatura requerida para procesar la alimentación anteriormente mencionada a 10 ppm en peso de azufre en el producto, usando el rendimiento de un catalizador preparado según el Ejemplo 5 como un caso base (es decir, proporcionando la temperatura de referencia de actividad). Estos valores también se presentan en la Tabla 5. Obsérvese que un valor absoluto mayor de los números negativos (una diferencia mayor) se traduce en un catalizador más activo comparado con la referencia.

De la Tabla 5 queda claro que con polvos de titanio que tienen propiedades físicas considerablemente diferentes, todavía es posible lograr un aumento significativo en el rendimiento. Hasta 17°C una mejora de la actividad puede asociarse al uso de diversas fuentes de titanio.

Basándose en el tamaño medio de partícula de los polvos de titanio empleados, la actividad más alta se puede asociar con tamaños de partícula por debajo de 10 µm en la titanio inicial utilizada.

Ejemplo 10

Comparación de la actividad con el contenido de titanio en aumento

Siguiendo la ruta de preparación descrita en el Ejemplo 5, se prepararon tres muestras adicionales utilizando óxidos refractarios con proporciones crecientes de titanio. El rendimiento catalítico se sometió a ensayo en condiciones idénticas a las descritas en el Ejemplo 9. El rendimiento obtenido se expresa en términos de constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden en la reacción HDS en (Tabla 6). Obsérvese que una constante de velocidad de reacción más alta indica un catalizador más activo.

Tabla 6

Óxido refractario, el porcentaje de titanio en el óxido refractario y la temperatura relativa requerida para alcanzar 10 ppm en peso de azufre en el producto

Óxido refractario	Contenido de titanio como un porcentaje del óxido refractario (% en peso)	Constante de velocidad de reacción de pseudo primer orden k (HDS) (l.l ⁻¹ .h ⁻¹ .% en peso S ⁻¹)
Sílice ¹	0	19,9
Sílice-titanio ²	70	27,1
Titanio ³	100	37,2

- ¹ sílice utilizada es SIPERNAT 50
- ² sílice-titanio utilizada es FTS 01 de Haishunde
- ³ titanio utilizada es FCT010925 de Haishunde

La Tabla 6 demuestra claramente que con el aumento del contenido de titanio en el óxido refractario, se mejora el rendimiento de los catalizadores: se obtuvo una constante de velocidad de pseudo-reacción más alta para la eliminación del azufre.

Ejemplo 11 (Ejemplo comparativo)

NiO / MoO₃ / WO₃ / SiO₂ - 30,2% en peso / 19,1% en peso / 30,8% en peso / 19,9% en peso

En una autoclave de 5 litros se pesaron 3.088 g de agua y se calentaron a 80°C. Al alcanzar la temperatura, se añadieron 90,9 g de sílice (SIPERNAT 50), 240,8 g de carbonato de níquel (39% en peso de Ni), 94,1 g de heptamolibdato de amonio (81,63% en peso de MoO₃), y 143,6 g de metawolframato de amonio (86,11% de WO₃). Todos los componentes que contenían metal se añadieron en forma de polvo. Después de la adición de 122,7 g de disolución de amoniaco (25% en peso de contenido de amoniaco), la temperatura se mantuvo a 80°C durante 30 minutos, mientras que el pH de la suspensión resultante fue de 8,8 (medido a temperatura ambiente para una pequeña parte de ensayo).

Después de 30 minutos se detuvo el calentamiento y la suspensión se secó por pulverización. En total, se recogieron 407,7 g de material sólido. Este polvo se extruyó directamente, después de lo cual se secó y se calcinó a 300°C.

Ejemplo 12

*NiO / MoO₃ / WO₃ / TiO₂ - 30,2% en peso / 19,1% en peso / 30,8% en peso / 19,9% en peso **

En un bulbo de 5 litros, se calentaron 3.094 g de agua a 80°C. Posteriormente, se añadieron 84,2 g de titanía, 240,8 g de carbonato de níquel (39% en peso de Ni), 94,1 g de dimolibdato de amonio (81,63% en peso de MoO₃), 143,6 g de metawolframato de amonio (86,11% de WO₃) y 122,7 g de disolución de amoniaco (25% en peso de amoniaco), al tiempo que se mantuvo la temperatura a 80°C. El pH de la suspensión fue de 8,8.

- 5 Después de 30 minutos se detuvo el calentamiento, y comenzó el secado por pulverización de la suspensión. El polvo resultante se extruyó, se secó y se calcinó a 300°C.

Ejemplo 13

La comparación de la actividad de HDS de los catalizadores del Ejemplo 11 y del Ejemplo 12

- 10 Los ensayos de HDS de gasóleo se realizaron en una configuración de nanoflujo bajo condiciones de flujo por goteo, usando gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa como alimentación. Los catalizadores se trituraron y tamizaron en una fracción de tamaño de malla 30-80. Después del secado, se cargaron en los reactores con SiC como diluyente para asegurar condiciones adecuadas de flujo pistón. Antes del ensayo, los catalizadores se sulfuraron con la propia alimentación, de acuerdo con un procedimiento de refinería habitual.

- 15 El ensayo se realizó a 345°C, bajo una presión parcial de hidrógeno de 55 bares, con una velocidad de gas de hidrógeno de 300 NI / kg de alimentación. No se añadió H₂S adicional al gas de reciclo, mientras que la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) varió entre los valores 1,75 y 2,5 l.l⁻¹ .h⁻¹.

El contenido de azufre del producto obtenido corregido con respecto a las condiciones esperadas, las constantes de velocidad de reacción del pseudo primer orden, y la actividad volumétrica relativa calculada basada en el comportamiento del Ejemplo 11 se muestra en la Tabla 7.

- 20 Tabla 7

Azufre real en el producto, temperatura requerida para 10 ppm en peso de azufre en el producto, y actividades volumétricas relativas de los catalizadores probados en hidrodesulfuración de gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa

	Ejemplo 11		Ejemplo 12	
	Sílice		Titanía	
Valor esperado de LHSV (l.l ⁻¹ .h ⁻¹)	1,75	2,5	1,75	2,5
Azufre en el producto (ppm en peso)	24	341	9	118
Temperatura requerida para 10 ppm en peso de azufre en el producto (°C)	359	408	344	387
Actividad volumétrica relativa (%)	100	100	166	182

- 35 Como se puede ver en la Tabla 7, el catalizador del Ejemplo 12 alcanzó un contenido de azufre inferior a 10 ppm en peso de producto en la condición de ensayo elegida a una velocidad espacial de 1,75 l.l⁻¹ .h⁻¹. Esto no fue posible con la contraparte que contenía sílice (Ejemplo 11). Además, las temperaturas requeridas para 10 ppm en peso de azufre en el producto son sistemáticamente más bajas para la muestra de titanía con un intervalo de actividad de aproximadamente 15°C a ambas velocidades espaciales. Esto demuestra claramente el beneficio de usar titanía con la composición aplicada y la ruta de preparación.

Ejemplo 14 (Ejemplo comparativo)

NiO / MoO₃ / WO₃ / Al₂O₃ - 29,9% en peso / 19,2% en peso / 30,9% en peso / 20,0% en peso

En esta preparación, el Ejemplo 7 del documento de patente WO 00/41810 se reprodujo con la adición de alúmina al 20% en peso como óxido refractario después de que se completó la precipitación.

- 45 Disolución A: se disolvieron 52,95 g de heptamolibdato de amonio (81,62% en peso de MoO₃) en 2.400 ml de agua en un bulbo de 5 litros. Además, se añadieron 80,8 g de metawolframato de amonio (86,11% en peso de WO₃) y se disolvieron en la mezcla acuosa. La mezcla se calentó después a 90°C.

Disolución B: 135,5 g de carbonato de níquel (39% en peso de Ni) se disolvieron parcialmente en 600 ml de agua y se calentaron a 90°C.

- 50 La disolución B se bombeó a la disolución A durante un período de tiempo de 10 minutos con agitación vigorosa. La disolución resultante se mantuvo a 90°C con agitación durante 20 horas. Después de este período de reacción, se añadieron 71,5 gramos de Alúmina Versal a la suspensión. 30 minutos después de la adición de la alúmina, el calentamiento se detuvo y la suspensión se secó por pulverización. Se recogieron 200,3 g de material sólido en total. El polvo se convirtió en el producto conformado final por extrusión, secado y calcinación a 300°C.

Ejemplo 15

$NiO / MoO_3 / WO_3 / TiO_3$ - 29,9% en peso / 19,2% en peso / 30,9% en peso / 20,0% en peso

Ejemplo 14 repetido con el uso de titania en lugar de alúmina.

5 En esta preparación, el Ejemplo 7 del documento de patente WO 00/41810 se reprodujo como en el Ejemplo 14 con la modificación de reemplazar el óxido refractario por 20% en peso de titania.

Disolución A: en un bulbo de 5 litros se disolvieron 52,95 g de heptamolibdato de amonio (81,62% en peso de MoO_3) en 2.400 ml de agua y a continuación se añadieron y disolvieron 80,8 g de metawolframato de amonio (86,11% en peso de WO_3). La mezcla se calentó a 90°C.

10 Disolución B: se suspendieron 135,5 g de carbonato de níquel (39% en peso de Ni) en 600 ml de agua y se calentaron a 90°C.

15 La disolución B se bombeó en la disolución A durante un período de tiempo de 10 minutos con agitación vigorosa. La disolución resultante se mantuvo a 90°C al tiempo que se agitaba durante 20 h. Después de este período de reacción, se añadieron 47,3 gramos de titania a la suspensión y se mezclaron a fondo. 30 minutos más tarde se detuvo el calentamiento, y la suspensión se secó por pulverización. En total, se recuperaron 189,0 g de sólidos. El polvo se convirtió en el producto conformado final mediante compactación, secado y calcinación a 300°C.

Ejemplo 16

Comparación del rendimiento de HDS de los catalizadores del Ejemplo 14 y Ejemplo 15

20 Los ensayos de HDS de gasóleo se realizaron en una configuración de nanoflujo bajo condiciones de flujo por goteo, usando gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa como alimentación. Los catalizadores se trituraron y tamizaron en una fracción de tamaño de malla de 30-80. Después del secado, se cargaron en los reactores con SiC como diluyente para asegurar condiciones adecuadas de flujo pistón. Antes del ensayo, los catalizadores se sulfuraron con la propia alimentación, de acuerdo con un procedimiento de refinería habitual. El ensayo se realizó a 55 bares de presión parcial de hidrógeno. También se midió una condición de ensayo adicional a una presión de hidrógeno de 40 bares. La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) se fijó en 1,75 para las condiciones de 55
25 bares y 40 bares. La alimentación contenía 1,6% en peso de azufre.

Los resultados del ensayo con azufre en el producto, la temperatura requerida para procesar la alimentación a 10 ppm en peso de azufre, las constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden y la actividad volumétrica relativa basada en las constantes de velocidad de reacción se dan en la Tabla 8.

Tabla 8

30 Azufre en el producto, temperatura requerida para el contenido de azufre del producto de 10 ppm en peso, constantes de la velocidad de reacción de pseudo primer orden y actividades volumétricas relativas de los catalizadores en el procesamiento del gasóleo de destilación directa ('virgen') de gama completa

	Ejemplo 14		Ejemplo 15	
	Alúmina		Titania	
Presión parcial de hidrógeno (bares)	55	40	55	40
Azufre en el producto (ppm en peso)	37	48	5	13
Temperatura requerida para 40 10 ppm en peso de azufre en el producto (°C)	340	354	310	334
k_{HDS} (l.l ⁻¹ .h ⁻¹ . % en peso S ⁻¹)	55,1	47,6	158,0	93,5
Actividad volumétrica 45 relativa (%)	100	100	287	197

50 Se desprende claramente de la Tabla 8 que el uso de titania en la composición de catalizador ha mejorado significativamente la actividad. El azufre que permanecía en el producto era menor a ambas presiones aplicadas para el hidrot ratamiento. Las temperaturas requeridas para procesar la alimentación a 10 ppm en peso de contenido de azufre son 30°C inferiores a 55 bares de presión de hidrógeno para el catalizador que contiene titania, y esta ventaja sólo se reduce a 20°C a 40 bares. Cuando se traduce en actividades volumétricas relativas, la contrapartida de titania es aproximadamente dos veces más activa que la versión de alúmina a 40 bares (4 MPa) y cerca de tres veces más activa a 55 bares (5,5 Mpa) de presión parcial de hidrógeno.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición catalítica no soportada que comprende uno o más metales del Grupo VIb, uno o más metales del Grupo VIII, y un material de óxido refractario que comprende en el intervalo de 70 a 100% en peso de titania, en base al óxido, conformada y sulfurada, como sea necesario, en el hidroprocesamiento de una carga de alimentación de hidrocarburo, cuya composición catalítica no soportada ha sido preparada mediante un procedimiento en el que uno o más compuestos de metales del Grupo VIb se combinan con uno o más compuestos de metales del Grupo VIII, y con material de óxido refractario que contiene titania, en la que el polvo de titania tiene un diámetro medio de partículas de 50 micrómetros o menos, en presencia de un líquido prótico y, opcionalmente, de un compuesto alcalino; y la composición catalítica se recupera después de la precipitación en la que el material de óxido refractario es una mezcla de sílice y titania, o en la que titania es el único componente del material de óxido refractario.
2. El uso según la reivindicación 1, en el que el material de óxido refractario comprende en el intervalo de 95 a 100% en peso de titania.
3. El uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material de óxido refractario comprende en el intervalo de 5 a 70% en peso del catalizador total, en base al óxido.
4. El uso según la reivindicación 3, en el que el material de óxido refractario comprende en el intervalo de 15 a 25% en peso, preferiblemente 20% en peso, del catalizador total.
5. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente de metal del Grupo VIII se selecciona entre níquel, cobalto y mezclas de los mismos, y el componente de metal del Grupo VIb se selecciona entre molibdeno, wolframio y mezclas de los mismos.
6. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición catalítica se prepara mediante un procedimiento en el que al menos uno de los compuestos metálicos está parcialmente en estado sólido y parcialmente en estado disuelto.
7. El uso según la reivindicación 6, en el que el procedimiento comprende calentar una composición precursora que está en forma de, o se recupera de, una suspensión, opcionalmente después del envejecimiento a una temperatura en el intervalo de 20 a 95°C durante un mínimo de 10 minutos, obteniéndose dicha suspensión (co)precipitando, a tiempo y temperatura suficientes, uno o más compuestos del Grupo VIb, uno o más compuestos del Grupo VIII, uno o más materiales óxidos refractarios, y un compuesto alcalino, en un líquido prótico .
8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polvo de titania utilizado tiene un diámetro medio de partícula de 10 micrómetros o menos.
9. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición catalítica se prepara mediante un procedimiento en el que todos los compuestos metálicos se añaden al líquido prótico como sólidos.
10. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición catalítica se recupera mediante secado por pulverización.
11. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición catalítica se prepara mediante un procedimiento en el que está presente un compuesto alcalino y es amoniaco o un componente que generará iones amonio en el líquido prótico utilizado.
12. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la composición catalítica se prepara mediante un procedimiento que comprende además una o más de las siguientes etapas de procedimiento llevadas a cabo en cualquier orden apropiado: enfriamiento; opcionalmente, aislamiento; secado; conformación, preferiblemente por extrusión, sin usar auxiliares de extrusión; calcinación; sulfuración.