

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 924**

51 Int. Cl.:

B01J 29/16 (2006.01)
B01J 31/34 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C10G 45/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2014 PCT/JP2014/055266**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14156486**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2014 E 14775155 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2979760**

54 Título: **Catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo y método de hidrotratamiento para gasóleo**

30 Prioridad:

25.03.2013 JP 2013062267

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

09.01.2020

73 Titular/es:

**COSMO OIL CO., LTD. (100.0%)
1-1-1, Shibaura, Minato-ku
Tokyo 105-8528, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAJIMA, NOBUMASA;
HASHIMOTO, MINORU;
YOSHINARI, MOTOKI y
FUJIKAWA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 736 924 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo y método de hidrotratamiento para gasóleo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo y un método de hidrotratamiento para gasóleo que usa el mismo. Específicamente, la presente invención se refiere a un catalizador de hidrodesulfuración que tiene excelente actividad capaz de reducir un contenido de azufre y un contenido de nitrógeno en gasóleo en comparación con el caso de usar este tipo de catalizador de la técnica relacionada. Se reivindica prioridad de la solicitud de patente japonesa n.º 2013-062267, presentada el 25 de marzo de 2013, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

10 Antecedentes de la técnica

15 En los últimos años, hay una tendencia global hacia valores de reglamento de calidad más estrictos para el gasóleo para mejorar el medioambiente atmosférico. Particularmente, puesto que hay una preocupación acerca de que un contenido de azufre en el gasóleo puede influir negativamente en la durabilidad de los aparatos de postratamiento previstos como contramedidas contra los gases de escape, tales como catalizadores de oxidación, catalizadores de reducción de óxido de nitrógeno (NO_x), y filtros eliminadores de partículas de gas de escape diésel de tipo regeneración continua, es necesario reducir el contenido de azufre en el gasóleo.

20 En las circunstancias anteriores, se ha hecho hincapié para desarrollar una tecnología de desulfuración ultraprofunda para retirar sustancialmente la mayor parte del contenido de azufre en el gasóleo. La tecnología general para reducir el contenido de azufre en el gasóleo es usar condiciones de operación más rigurosas para la hidrodesulfuración, por ejemplo, temperatura de reacción y velocidad espacial horaria de líquido. Sin embargo, cuando se eleva la temperatura de reacción, la materia carbonosa precipita sobre el catalizador y la actividad del catalizador disminuye rápidamente. Asimismo, cuando la velocidad espacial horaria de líquido se reduce, la capacidad de desulfuración mejora, pero una capacidad de purificación disminuye. Por tanto, es necesario ampliar la escala de una instalación.

25 Por consiguiente, la mejor forma de lograr la desulfuración ultraprofunda de gasóleo sin usar condiciones de operación más rigurosas es desarrollar un catalizador que tenga excelente actividad de desulfuración. En los últimos años, se han realizado muchas investigaciones sobre tipos de metales activos, métodos de impregnación de metal activo, mejoras de soportes de catalizadores, regulación de las estructuras de poro de catalizadores, métodos de activación, y similares, y se han descrito catalizadores novedosos para el desarrollo de la desulfuración ultraprofunda. Por ejemplo, PTL 1 describe un catalizador de hidrogenación desulfuración que soporta metales activos, fósforo y un ácido orgánico sobre un soporte de óxido inorgánico que contiene alúmina u obtenido incorporando zeolita, boria, sílice, circona o similares en alúmina. NP TL 1 describe un catalizador de NiMo/Al₂O₃ que contiene zeolita Y nanométrica para hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de gasoil.

Listado de citas

35 [PTL 1] PCT international Publication No. WO 2004/054712
[NP TL 1] Journal of Natural Gas Chemistry 2011, 20(4), páginas 441 a 448

Compendio de la invención**Problema Técnico**

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador de hidrodesulfuración capaz de ser producido mediante un método sencillo y realizar la desulfuración ultraprofunda de un contenido de azufre en gasóleo sin necesitar condiciones de operación más rigurosas, y un método de hidrotratamiento para gasóleo que usa el catalizador de hidrogenación desulfuración.

Solución al problema

45 Dadas las circunstancias, como resultado de investigaciones intensivas, los presentes inventores han encontrado que cuando se llevan a cabo investigaciones combinando zeolita que tiene diversas propiedades físicas con un soporte a base de alúmina para provocar una reacción de hidrodesulfuración, el uso de zeolita HY que tiene propiedades físicas específicas entre diversas zeolitas da como resultado un progreso eficaz de una reacción de hidrodesulfuración a gasóleo, en comparación con el caso de usar otras zeolitas. Como resultado de investigación intensiva adicional llevada a cabo en base a los hallazgos, se ha encontrado que el objetivo anterior se puede lograr depositando una cantidad predeterminada de ácido orgánico con respecto a los metales activos sobre un soporte obtenido combinando la zeolita HY que tiene propiedades físicas específicas con la base de alúmina y controlando las propiedades físicas del catalizador tales como un diámetro de poro. Por tanto, la presente invención se ha logrado.

50 Es decir, según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo que soporta uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 6 de la tabla periódica larga, uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 de la tabla

5 periódica larga, fósforo, y un ácido orgánico sobre un soporte de óxido de material compuesto que contiene 80 % en masa a 99,5 % en masa de alúmina, y 0,5 % en masa a 20 % en masa de zeolita HY, incluyendo el catalizador: 10 % en masa a 40 % en masa de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 6 en el contexto de un óxido basado en el catalizador; 1 % en masa a 15 % en masa de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 en el contexto de un óxido basado en el catalizador; 1,5 % en masa a 8 % en masa de fósforo en el contexto de un óxido basado en el catalizador; 0,8 % en masa a 7 % en masa de carbono derivado del ácido orgánico en el contexto de un elemento basado en el catalizador; y 0,2 moles a 1,2 moles del ácido orgánico por 1 mol de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 de la tabla periódica larga, en donde el ácido orgánico no contiene sustancialmente azufre y en el que una superficie específica medida mediante un método de adsorción de nitrógeno es de 110 m²/g a 300 m²/g, un volumen de poro medido mediante un método de penetración de mercurio es de 0,3 ml/g a 0,6 ml/g, un diámetro promedio de poro medido mediante un método de penetración de mercurio es de 6,5 nm a 14 nm, y la zeolita HY tiene (a) una (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ de 3 a 10, (b) una constante de red cristalina de 2,435 nm a 2,465 nm, (c) una relación molar de Al en el armazón de zeolita a Al total de 0,2 a 0,9, y (d) un diámetro de cristalito de 30 nm a 100 nm. Además, según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de hidrotrotamiento para gasóleo que incluye: someter una fracción de gasóleo a una reacción catalítica en presencia del catalizador de hidrodesulfuración según el primer aspecto, en donde las condiciones son como se especifica en la reivindicación 4.

Efectos ventajosos de la invención

20 Puesto que el catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo según la presente invención tiene alta actividad de desulfuración, se puede reducir significativamente un contenido de azufre en una fracción de gasóleo. Asimismo, puesto que las condiciones de reacción se pueden ajustar para que sean prácticamente las mismas o más suaves que las condiciones de reacción en el hidrotrotamiento de la técnica relacionada, el catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo según la presente invención se puede desviar a un catalizador de hidrodesulfuración que se ha usado en la técnica relacionada sin modificar notablemente los aparatos convencionales. Además, un material a base de base gasóleo que tiene un contenido de azufre bajo se puede suministrar fácilmente mediante el método de hidrotrotamiento para gasóleo que usa el catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo según la presente invención.

Descripción de las realizaciones

30 Un catalizador de hidrogenación desulfuración para gasóleo según la presente invención (en lo sucesivo, también denominado a veces un "catalizador según la presente invención") es un catalizador que soporta uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 6 de la tabla periódica larga (en lo sucesivo, denominado a veces un "metal del Grupo 6"), uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 de la tabla periódica larga (en lo sucesivo, denominado a veces un "metal del Grupo 9 o 10"), fósforo, y un ácido orgánico sobre un soporte de óxido de material compuesto que contiene alúmina y zeolita HY que tiene propiedades físicas específicas, y es un catalizador de hidrodesulfuración para hidrocarburo que tiene una superficie específica, un volumen de poro, y un diámetro promedio de poro dentro de intervalos específicos. Un catalizador de hidrodesulfuración que tiene una vida larga que posibilita un hidrotrotamiento con un grado suficiente de desulfuración incluso en condiciones de desulfuración relativamente suaves se puede obtener usando un soporte de alúmina que incluye zeolita HY que tiene propiedades físicas específicas y controlando propiedades físicas específicas tales como una superficie específica, un volumen de poro, y un diámetro promedio de poro para que estén dentro de intervalos específicos.

<Zeolita HY>

La zeolita HY usada en el catalizador según la presente invención tiene las propiedades físicas de (a) a (d) siguientes:

- a) la (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ es de 3 a 10;
- b) la constante de red cristalina es de 2,435 nm a 2,465 nm;
- 45 c) la relación molar de Al en armazón de zeolita con respecto a Al total es de 0,2 a 0,9; y
- d) el diámetro de cristalito es de 30 nm a 100 nm.

(a) (Relación molar) SiO₂/Al₂O₃

50 La (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ se puede medir mediante análisis de la composición química por espectroscopía ICP. La (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ de la masa interior mediante el análisis de la composición química de la zeolita HY usada en el catalizador según la presente invención es de 3 a 10 y preferiblemente de 5 a 8. Cuando la (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ es 3 o mayor, se puede proporcionar un número suficiente de puntos activos para que la isomerización de grupos alquilo o la hidrogenación de anillos de benceno en sustancias que son difíciles de retirar se lleve a cabo suficientemente. Asimismo, cuando la (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ es 10 o menor, una materia prima de combustible (gasóleo) apenas se craquea y se puede inhibir que disminuya el rendimiento de líquido. La zeolita HY usada en la presente invención tiene básicamente la misma estructura cristalina que la de la faujasita natural y tiene una composición mostrada a continuación como óxido.

[Prod. químico 1]

$(0,02 \text{ a } 1,0)R_{2/m}O \text{ Al}_2O_3 \text{ (5 a 11)SiO}_2 \text{ (5 a 8)H}_2O$

R representa Na, K, otro ion de metal alcalino, o un ion de metal alcalinotérreo y m representa una valencia de R.

(b) Constante de red cristalina

5 La constante de la cristalina (dimensión de celda unitaria) de zeolita HY se puede medir usando un aparato de difracción de rayos X (DRX). Aquí, la "constante de red cristalina de zeolita HY" se refiere a un tamaño de una unidad que constituye la zeolita. La constante de red cristalina de la zeolita HY usada en la presente invención es de 2,435 nm a 2,465 nm y preferiblemente de 2,440 nm a 2,460 nm. Cuando la constante de red cristalina es 2,435 nm o mayor, el número de átomos de Al (el número de átomos de aluminio) necesario para acelerar la isomerización de grupos alquilo o la hidrogenación de anillos de benceno en sustancias que son difíciles de retirar es adecuado y cuando la constante de red cristalina es 2,465 o menor, la materia prima de combustible sobre sitios ácidos se inhibe de ser craqueada y se puede inhibir la precipitación de carbono, que es una causa principal de la disminución de actividad.

(c) Relación molar de Al en armazón de zeolita a Al total

15 El número molar de átomos de aluminio en el armazón de zeolita al número total de átomos de aluminio de la zeolita se puede calcular a partir de la (relación molar) SiO_2/Al_2O_3 mediante análisis de la composición química y la constante de red cristalina usando las ecuaciones (A) a (D) siguientes. La ecuación (A) es una ecuación descrita en H.K. Beyeretal., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (81), 2899 (1985).

Ecuación (A): $N_{Al} = (a_0 - 2,425)/0,000868$

20 En la ecuación (A), a_0 representa una constante de red cristalina/nm, N_{Al} representa el número de átomos de Al por red unitaria, 2,425 representa una constante de red cristalina cuando los átomos totales de Al en un armazón de red unitaria están separados del armazón, y 0,000868 representa una pendiente de ($a_0 = 0,000868N_{Al} + 2,425$) que es un valor calculado obtenido a partir de un experimento y obtenido cuando a_0 y N_{Al} se ajustan mediante una ecuación lineal.

Ecuación (B): [Ecuación de cálculo de (Si/Al)] = $(192 - N_{Al})/N_{Al}$

25 En la ecuación (B), 192 es el número de átomos de (Si + Al) por constante de red cristalina de zeolita de tipo Y.

Ecuación (C): [Valor analítico de la composición química de (Si/Al)] = [relación molar (SiO_2/Al_2O_3)]/2

Ecuación (D): [Al en armazón de zeolita]/[Al total] = [valor analítico de la composición química de (Si/Al)]/[ecuación de cálculo de (Si/Al)]

30 La relación molar de los átomos de aluminio en el armazón de zeolita a los átomos totales de aluminio de la zeolita HY usada en la presente invención ([Al en armazón de zeolita]/[Al total]) es de 0,2 a 0,9 y preferiblemente de 0,4 a 0,7. Cuando la relación molar [Al en armazón de zeolita]/[Al total] está dentro de este intervalo, se forman sitios ácidos en los que se puede conseguir la isomerización o hidrogenación adecuadas. Por tanto, es posible obtener la actividad de desulfuración deseada.

(d) Diámetro de cristalito

35 El diámetro de cristalito de la zeolita HY usada en el catalizador según la presente invención se mide usando un aparato de difracción de rayos X y se define como se muestra en las (1) a (4) siguientes:

(1) el pico de difracción de la zeolita se calcula usando un aparato de difracción de rayos X;

40 (2) las anchuras de semivalor respectivas de un plano (533), un plano (642), y un plano (555) se obtienen a partir de los picos correspondientes al plano (533), el plano (642) y el plano (555);

(3) las anchuras de semivalor respectivas del plano (533), el plano (642), y el plano (555) se sustituyen en la ecuación de Scherrer (E) para obtener el tamaño de cada plano; y

(4) el valor promedio de los tres planos obtenido en la (3) se define como un diámetro de cristalito de la zeolita.

45 Ecuación (E): $D = K\lambda/\beta\cos\theta$

En la ecuación (E), D representa un diámetro de cristalito (A) de zeolita, K representa una constante de Scherrer, λ representa una longitud de onda de rayos X (nm), β representa una anchura de semivalor (rad), y θ representa un ángulo de difracción (°).

50 El diámetro de cristalito de la zeolita HY usada en la presente invención, que se obtiene a partir de la ecuación (E), es de 30 nm a 100 nm y preferiblemente de 45 nm a 95 nm. Cuando el diámetro de cristalito de la zeolita está dentro del intervalo anterior, la deposición de carbono, que es una causa principal de disminución de actividad, se puede inhibir

sin perjudicar una función de acelerar la isomerización o hidrogenación. Asimismo, se puede inhibir que disminuya el rendimiento de líquido debido a una reacción de descomposición.

<Soporte de óxido de material compuesto>

5 En el catalizador según la presente invención, se usa como soporte un óxido inorgánico que tiene alúmina como componente principal y que incluye zeolita HY. Específicamente, el catalizador según la presente invención es un catalizador que soporta un metal del Grupo 6, un metal del Grupo 9 o 10, fósforo, y un ácido orgánico sobre un soporte de óxido de material compuesto que contiene, como componente esencial, 80 % en masa a 99,5 % en masa de alúmina y 0,5 % en masa a 20 % en masa de zeolita HY basado en el soporte.

10 La cantidad de zeolita HY mezclada en el soporte de óxido de material compuesto es preferiblemente de 2 % en masa a 10 % en masa y más preferiblemente de 4 % en masa a 8 % en masa basado en el soporte. Cuando la cantidad de zeolita HY mezclada es demasiado pequeña o demasiado grande, el moldeo del catalizador resulta difícil. Asimismo, cuando la cantidad de zeolita HY mezclada es demasiado pequeña, puede que los sitios de ácido de Bronsted o los sitios de ácido de Lewis, que son sitios ácidos sobre el catalizador, no estén lo suficientemente impartidos. Cuando la cantidad de zeolita HY mezclada es demasiado grande, se puede inhibir la dispersión alta de Mo.

15 Como alúmina usada en el soporte del catalizador según la presente invención, se pueden usar diversas alúminas, tales como α -alúmina, β -alúmina, γ -alúmina y δ -alúmina. Sin embargo, se prefiere una alúmina que sea porosa y tenga una superficie específica grande. Entre estos ejemplos, la γ -alúmina es adecuada. La pureza de la alúmina es aproximadamente 98 % en masa o superior y una alúmina que tiene aproximadamente 99 % en masa o superior es preferiblemente adecuada. Los ejemplos de impurezas de matriz en la alúmina incluyen SO_4^{2-} , Cl^- , Fe_2O_3 y Na_2O . Sin embargo, cuanto menor es la cantidad de estas impurezas, más preferible es. Específicamente, la cantidad total de las impurezas es 2 % en masa o menos y preferiblemente 1 % en masa o menos. El contenido de cada impureza es preferiblemente como se indica a continuación: $\text{SO}_4^{2-} < 1,5$ % en masa, y Cl^- , Fe_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O} < 0,1$ % en peso.

25 La superficie específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro del soporte de alúmina (soporte de óxido de material compuesto) que contiene la zeolita HY no están particularmente limitados. Sin embargo, con el fin de obtener un catalizador que tiene alta actividad de hidrodesulfuración con respecto al gasóleo, la superficie específica es de aproximadamente 230 m^2/g a 500 m^2/g y preferiblemente de aproximadamente 300 m^2/g a 450 m^2/g , el volumen de poro es de aproximadamente 0,5 ml/g a 1,0 ml/g y preferiblemente de aproximadamente 0,6 ml/g a 1,0 ml/g , y el diámetro promedio de poro es de aproximadamente 6 nm a 12 nm y preferiblemente de aproximadamente 6,5 nm a 11 nm. La razón es como se indica a continuación.

30 Se considera que, en una solución de impregnación, el metal del Grupo 6 y el metal del Grupo 9 o 10 forman complejos (el metal del Grupo 6 se coordina a ácido fosfórico para formar un heteropoliácido y el metal del Grupo 9 o 10 se coordina a un ácido orgánico para formar un complejo organometálico). Por lo tanto, en el caso en el que la superficie específica del soporte es demasiado pequeña, es difícil dispersar altamente cada metal en la impregnación debido a la voluminosidad del complejo. Como resultado, sería difícil controlar con precisión la formación de los sitios activos anteriores (tales como una fase CoMoS y una fase NiMoS) incluso cuando el catalizador obtenido se somete a un tratamiento de sulfuración. En el soporte de óxido de material compuesto, cuando la superficie específica es aproximadamente 230 m^2/g o mayor, los metales activos presentan buena dispersabilidad y se puede obtener un catalizador que tiene alta actividad de desulfuración.

40 Por otra parte, cuando la superficie específica es 500 m^2/g o menor, el soporte no tiene tal diámetro de poro extremadamente pequeño y, por tanto, proporciona un catalizador que tampoco tiene un diámetro de poro pequeño, por lo que este caso es preferible. Cuando el diámetro de poro del catalizador es pequeño, la actividad de desulfuración del mismo se reduce porque la difusión de compuestos de azufre al interior de los poros de catalizador es insuficiente.

45 En el soporte de óxido de material compuesto, cuando la cantidad del disolvente que penetra al interior de los poros en el volumen de poro es demasiado pequeña, los compuestos de metales activos presentan baja solubilidad, lo que da como resultado una dispersabilidad de metal disminuida para proporcionar un catalizador que tiene actividad defectuosa. En el caso en el que el volumen de poro es aproximadamente 0,5 ml/g o mayor y se prepara un catalizador mediante el método de impregnación común, una cantidad suficiente del disolvente puede penetrar al interior del volumen de poro. Asimismo, una técnica de añadir una cantidad grande de un ácido tal como ácido nítrico es eficaz para mejorar la solubilidad de los compuestos de metales activos. Sin embargo, cuando el ácido se añade en una cantidad demasiado grande, el soporte tiene una superficie específica muy pequeña y disminuye el rendimiento de desulfuración en algunos casos. Cuando el volumen de poro del soporte de óxido de material compuesto es aproximadamente 1,0 ml/g o menor, el soporte tiene una superficie específica suficiente y los compuestos de metales activos presentan buena dispersabilidad. Por tanto, se puede obtener un catalizador que tiene alta actividad de desulfuración.

55 Cuando el diámetro de poro del catalizador es pequeño, la difusión de compuestos de azufre al interior de los poros de catalizador es insuficiente y, por tanto, la actividad de desulfuración puede disminuir. Cuando el diámetro de poro del soporte de óxido de material compuesto es aproximadamente 6 nm o mayor, los metales activos están soportados sobre el soporte de óxido de material compuesto y, por tanto, se puede obtener un catalizador que tiene un diámetro

de poro suficiente. Por otra parte, cuando la superficie específica del catalizador es pequeña, los metales activos presentan dispersabilidad defectuosa y la actividad de desulfuración puede disminuir. Cuando el diámetro de poro del soporte de óxido de material compuesto es aproximadamente 12 nm o menor, se puede obtener un catalizador que tiene una superficie específica suficiente.

- 5 El soporte de óxido de material compuesto puede contener óxidos inorgánicos tales como boria, sílice, sílice-alúmina, titania y circonita, además de alúmina y zeolita HY dentro de un intervalo que satisface las propiedades físicas del soporte o las propiedades físicas del catalizador final.

10 El soporte de óxido de material compuesto según la presente invención se prepara mediante calcinación a una temperatura de 580 °C a 700 °C durante 1,5 horas a 3 horas. El catalizador según la presente invención se prepara simplemente secando a 200 °C o inferior después de que los componentes activos se han soportado sobre el soporte de óxido de material compuesto, como se describirá más adelante. Por consiguiente, las propiedades mecánicas del catalizador (tales como resistencia a compresión diametral y densidad aparente compactada) que se describirán más adelante se deben obtener calcinando el soporte de óxido de material compuesto. Por lo tanto, cuando la calcinación se lleva a cabo a una temperatura inferior a 580 °C durante un periodo inferior a 1,5 horas, no se puede obtener resistencia mecánica suficiente. Incluso cuando la calcinación se lleva a cabo a una temperatura alta superior a 700 °C durante un periodo prolongado aproximadamente superior a 3 horas, no solo los efectos de la calcinación se saturan, sino que también puede producirse densificación, por lo que las propiedades del soporte de óxido de material compuesto, tales como superficie específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro promedio disminuyen.

<Catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo>

- 20 En el catalizador según la presente invención, solo se puede soportar uno de los metales del Grupo 6 sobre el soporte de óxido de material compuesto o solo se pueden soportar dos o más de los metales del Grupo 6 sobre el soporte de óxido de material compuesto. Como metal del Grupo 6 soportado sobre el soporte de óxido de material compuesto, molibdeno y tungsteno son preferibles y el molibdeno es particularmente preferible.

25 El contenido de metal del Grupo 6 del catalizador según la presente invención es de 10 % en masa a 40 % en masa y preferiblemente de aproximadamente 16 % en masa a 35 % en masa en el contexto de un óxido basado en el catalizador. El contenido de 10 % en masa o mayor de metal del Grupo 6 en el contexto de un óxido basado en el catalizador es suficiente para producir el efecto atribuible al metal de Grupo 6 y es preferible. Asimismo, cuando el contenido es 40 % en masa o inferior en el contexto de un óxido basado en el catalizador, la agregación de metal del Grupo 6 no se produce en la etapa de impregnación (fijación) de metal del Grupo 6, lo que da como resultado buena dispersabilidad del metal del Grupo 6. Además, se observa actividad catalítica mejorada porque el contenido de metal del Grupo 6 no supera el límite de dispersión eficaz y la superficie específica del catalizador no se reduce considerablemente, por lo que este caso es preferible.

30 En el catalizador según la presente invención, solo se puede soportar uno de los metales del Grupo 9 y 10 sobre el soporte de óxido de material compuesto o solo se pueden soportar dos o más de los metales del Grupo 9 o 10 sobre el soporte de óxido de material compuesto. Como metales del Grupo 9 y 10 soportados sobre el soporte de óxido de material compuesto, cobalto y níquel son preferibles.

35 El contenido de metal del Grupo 9 o 10 del catalizador según la presente invención es de 1 % en masa a 15 % en masa y preferiblemente de aproximadamente 3 % en masa a 8 % en masa en el contexto de un óxido basado en el catalizador. Cuando el contenido de metal del Grupo 9 o 10 es 1 % en masa o mayor en el contexto de un óxido basado en el catalizador, se pueden obtener suficientemente sitios activos atribuibles a metales del Grupo 9 y 10, por consiguiente, este caso es preferible. Cuando el contenido de metal del Grupo 9 o 10 es 15 % en masa o inferior en el contexto de un óxido basado en el catalizador, la agregación del compuesto de metal del Grupo 9 o 10 no se produce en la etapa de impregnación (fijación) del metal del Grupo 9 o 10, lo que da como resultado buena dispersabilidad del metal del Grupo 9 o 10. Asimismo, se considera que no se forman especies de CoO, NiO, y similares, que son precursores para especies tales como Co_9S_8 y Ni_3S_2 , que son especies de metal inactivas de metales del Grupo 9 y 10, y además una especie de espinela de Co, espinela de Ni o similares incorporadas en redes del soporte. Por consiguiente, se observa actividad catalítica mejorada y, por tanto, este caso es preferible.

40 Cuando se soportan tanto cobalto como níquel como metales del Grupo 9 y 10 sobre el soporte, los metales se usan deseablemente de tal forma que una relación de $\text{Co}/(\text{Ni} + \text{Co})$ está dentro de un intervalo de 0,6 a 1 y más preferiblemente dentro de un intervalo de 0,7 a 1. Cuando la relación es 0,6 o mayor, no se forma precursor de coque sobre el Ni y, por tanto, los sitios catalíticamente activos no están cubiertos de coque. Como resultado, la actividad no se reduce y este caso es preferible.

45 La relación en masa óptima entre metal del Grupo 9 o 10 y metal del Grupo 6, que están contenidos en las cantidades respectivas mostradas anteriormente, es tal que la relación de $[\text{metal del Grupo 9 o 10}]/([\text{metal del Grupo 9 o 10}] + [\text{metal del Grupo 6}])$ en el contexto de un óxido es preferiblemente de 0,1 a 0,25. Cuando la relación es 0,1 o mayor, la formación de una fase CoMoS, fase NiMoS, o similares, que se cree que son sitios activos para la desulfuración, no se inhibe, y el grado de mejora de la actividad de desulfuración se potencia. Por tanto, este caso es preferible. Cuando esa relación es 0,25 o menor, la formación de la forma inactiva de cobalto o níquel antes

mencionada (especies de Co_9S_8 o Ni_3S_2) se inhibe y la actividad catalítica mejora. Por tanto, este caso es preferible.

El contenido de fósforo del catalizador según la presente invención es de 1,5 % en masa a 8 % en masa, preferiblemente de 2 % en masa a 6 % en masa, y más preferiblemente de 3 % en masa a 6 % en masa en el contexto de un óxido basado en el catalizador. Cuando el contenido de fósforo es 1,5 % en masa o mayor, se forma un heteropoliácido de metal del Grupo 6 sobre la superficie del catalizador y el fósforo que no forma el heteropoliácido se dispersa sobre la superficie de la alúmina. Por tanto, se asume que se forman cristales de MoS_2 multicapa altamente dispersados en la etapa de presulfuración y los sitios activos para la desulfuración antes mencionados se pueden organizar suficientemente. Por tanto, este caso es preferible. Particularmente, con el fin de permitir que el catalizador tenga capas estratificadas de disulfuro de metal del Grupo 6 tal como disulfuro de molibdeno en un número promedio de 2,5 a 5 después de la presulfuración anterior, el contenido de fósforo se ajusta necesariamente a 1,5 % en masa o superior. Por otra parte, cuando la cantidad de fósforo es 8 % en masa o menos, el metal del Grupo 6 forma suficientemente un heteropoliácido sobre la superficie del catalizador y el fósforo que no forma el heteropoliácido se dispersa sobre la superficie de alúmina y no cubre los sitios activos de alta calidad anteriores para la desulfuración durante la etapa de presulfuración, por lo que la actividad no disminuye y, por tanto, este caso es preferible.

Cuando se usa molibdeno como metal del Grupo 6, en el contenido del componente de fósforo, la relación en masa óptima entre molibdeno y fósforo como metales activos es tal que la relación $[\text{P}_2\text{O}_5]/[\text{MoO}_3]$ es preferiblemente de 0,07 a 0,3 y más preferiblemente de 0,09 a 0,25. Cuando la relación en masa entre molibdeno y fósforo es 0,07 o mayor, por dos razones, que se consigue la unificación de cobalto y molibdeno y que se pueden formar capas estratificadas de disulfuro de molibdeno después de la sulfuración y, por tanto, se obtienen fácilmente sitios activos para la desulfuración, fase CoMoS y fase NiMoS , especialmente sitios de Tipo II de fase CoMoS y fase NiMoS , que presentan alta actividad de desulfuración entre los sitios activos para la desulfuración y, por tanto, se produce un catalizador que tiene alta actividad. Por tanto, este caso es preferible. Por otra parte, cuando la relación en masa entre molibdeno y fósforo es 0,3 o menor, la superficie y el volumen de poro del catalizador no se reducen y la actividad del catalizador no disminuye. Además, el deterioro de la actividad es menos propenso a producirse debido al no aumento de la cantidad de ácido y a la ausencia de precipitación de carbono. Por tanto, apenas se produce deterioro de la actividad y, por consiguiente, este caso es preferible.

El contenido de carbono derivado del ácido orgánico del catalizador según la presente invención es de 0,8 % en masa a 7 % en masa, preferiblemente de 1 % en masa a 6 % en masa, y más preferiblemente de 1,5% en masa a 6 % en masa en el contexto de un elemento basado en el catalizador. El carbono es carbono derivado de un ácido orgánico, preferiblemente ácido cítrico. Cuando el contenido de carbono derivado del ácido orgánico es 0,8 % en masa o mayor, el metal del Grupo 9 o 10 forma suficientemente un compuesto complejo con el ácido orgánico sobre la superficie del catalizador. En este caso, se supone que el metal del Grupo 6 que no está en forma de un complejo en la etapa de presulfuración está sulfurado antes de la sulfuración del metal del Grupo 9 o 10 en la etapa de presulfuración, con lo cual se forman suficientemente sitios activos para la desulfuración (tales como una fase CoMoS y una fase NiMoS) y, por tanto, no se forman especies de Co_9S_8 o Ni_3S_2 , que son especies inactivas de metales del Grupo 9 y 10, ni una espínela de cobalto, espínela de níquel o especies similares incorporadas en redes del soporte, por lo que este caso es preferible.

El contenido de carbono derivado del ácido orgánico del catalizador según la presente invención es 7 % en masa o inferior y, por tanto, el metal del Grupo 9 o 10 puede formar suficientemente un compuesto complejo con el ácido orgánico sobre la superficie del catalizador. Por otra parte, el metal del Grupo 6 no forma un compuesto complejo con el ácido orgánico, y el exceso de carbono derivado del ácido orgánico no permanece sobre la superficie del catalizador. Por tanto, este caso es preferible. Cuando el metal del Grupo 6 ha formado un complejo con el ácido orgánico, el metal del Grupo 6 se sulfura simultáneamente a la sulfuración del metal del Grupo 9 o 10 en el momento de la activación (sulfuración). Se supone que, en la sulfuración, los sitios activos para la desulfuración (tales como fase CoMoS y fase NiMoS) no se han formado eficazmente y esto conduce a la formación de especies Co_9S_8 o Ni_3S_2 , que son especies inactivas de metales del Grupo 9 y 10. Además, el carbono en exceso es una causa de disminución de la actividad, porque el carbono cubre los sitios activos para la desulfuración durante la etapa de sulfuración como un veneno para el catalizador.

Con el fin de mejorar la actividad de hidrogenación y la actividad de desulfuración a gasóleo, el catalizador según la presente invención preparado como se describió anteriormente debe tener la composición descrita anteriormente y la superficie específica, el volumen de poro y el diámetro promedio de poro se deben controlar para que tengan los valores siguientes. Cuando las propiedades físicas tales como una superficie específica, un volumen de poro y un diámetro promedio de poro se controlan para que estén dentro de intervalos específicos, es posible obtener un catalizador de desulfuración de alto rendimiento que facilita el logro de una reacción de desulfuración ultraprofunda sin usar condiciones de reacción rigurosas, incluso en condiciones de desulfuración relativamente suaves.

La superficie específica del catalizador según la invención [superficie específica de Braunauer-Emmett-Taylor (superficie específica BET) medida mediante el método de adsorción de nitrógeno] es de 110 m^2/g a 300 m^2/g , preferiblemente de 120 m^2/g a 200 m^2/g , y más preferiblemente de 130 m^2/g a 180 m^2/g . Cuando la superficie específica es 110 m^2/g o mayor, se considera que el metal del Grupo 6 y el metal del Grupo 9 o 10, que se cree que cada uno forman complejos (el metal del Grupo 6 se ha coordinado a ácido fosfórico para formar un heteropoliácido, mientras que el metal del Grupo 9 o 10 se ha coordinado al ácido orgánico para formar un complejo organometálico),

y cada uno está en un estado lo suficientemente altamente dispersado sobre la superficie del catalizador incluso cuando cada complejo de metal es voluminoso. Como resultado, es fácil controlar con precisión la formación de los sitios activos antes mencionados por medio de un tratamiento de sulfuración, con lo cual se produce un catalizador que tiene alta actividad de desulfuración. Por lo tanto, este caso es preferible. Por otra parte, cuando la superficie específica es 300 m²/g o menor, el diámetro de poro no se hace muy pequeño y el diámetro de poro del catalizador no es tan pequeño. Por tanto, en el momento del hidrot ratamiento, la difusión de compuestos de azufre al interior de los poros del catalizador es suficiente y la actividad de desulfuración no disminuye. Por consiguiente, este caso es preferible.

El volumen de poro del catalizador según la presente invención medido mediante el método de penetración de mercurio es de 0,3 ml/g a 0,6 ml/g y preferiblemente de 0,3 ml/g a 0,5 ml/g. Cuando el volumen de poro es 0,3 ml/g o mayor, el catalizador tiene suficiente actividad de desulfuración en el momento del hidrot ratamiento porque la difusión de compuestos de azufre en los poros de catalizador es suficiente, por lo que este caso es preferible. Por otra parte, cuando el volumen de poro es 0,6 ml/g o menor, el catalizador no tiene una superficie específica muy pequeña y la dispersabilidad de los metales activos no disminuye. El catalizador obtenido tiene alta actividad de desulfuración y, por tanto, este caso es preferible.

El diámetro promedio de poro del catalizador según la presente invención, como se mide a partir de una distribución de tamaños de poro obtenida mediante el método de penetración de mercurio, es de aproximadamente 6,5 nm a 14 nm, preferiblemente de 9 nm a 13 nm, y más preferiblemente de 9,6 nm a 13 nm. Cuando el diámetro de poro promedio es 6,5 nm o mayor, los reactivos difunden fácilmente al interior de los poros y, por tanto, las reacciones de desulfuración progresan eficazmente, por lo que este caso es preferible. Por otra parte, cuando el diámetro de poro promedio es 14 nm o menor, la difusión al interior de los poros es buena y la superficie interna de los poros no se reduce. Por tanto, la superficie específica eficaz del catalizador no se reduce y el catalizador obtenido tiene una actividad mejorada. Por tanto, este caso es preferible.

Con el fin de aumentar el número eficaz de poros que satisfacen los requerimientos de poro descritos anteriormente, la distribución de diámetros de poro del catalizador, es decir, la proporción de poros que tienen un diámetro dentro de un intervalo de diámetros promedio de poro $\pm 1,5$ nm es 30 % a 75 % del volumen total de poros, preferiblemente 35 % a 70 % del volumen total de poros, y más preferiblemente 40 % a 60 % del volumen total de poros. Cuando la proporción de poros que tienen un diámetro dentro de un intervalo de diámetros promedio de poro $\pm 1,5$ nm es 75 % o menos, el compuesto que se va a desulfurar no se limita a compuestos de azufre específicos y se pueden desulfurar todos los compuestos de azufre, por lo que este caso es preferible. Por otra parte, cuando la proporción es 30 % o mayor, los poros que no contribuyen a la desulfuración de gasóleo no aumentan y, como resultado, la actividad de desulfuración no se reduce significativamente. Por tanto, este caso es preferible.

Asimismo, el catalizador según la presente invención es preferiblemente uno en el que un número promedio de las capas estratificadas de disulfuro del metal del Grupo 6 tal como disulfuro de molibdeno observadas mediante un microscopio electrónico de transmisión después de un tratamiento de sulfuración es de 2,5 a 5. Es decir, estas capas de disulfuro de molibdeno o similares, que se forman sobre el soporte de óxido de material compuesto, no solo sirven para aumentar el área de contacto del catalizador, sino que también tienen sitios activos, por ejemplo, una fase CoMoS, fase NiMoS, o similares, formados en las mismas. Los catalizadores en los que el número promedio de tales capas estratificadas es 2,5 o mayor no tienen tal gran proporción de sitios de Tipo I escasamente activos de una fase CoMoS, fase NiMoS, o similares y, por consiguiente, tienen alta actividad. Por tanto, este caso es preferible. Por otra parte, se forman sitios de Tipo II altamente activos de una fase CoMoS, fase NiMoS, o similares y el número absoluto de los sitios activos no se reduce en catalizadores en los que el número promedio de capas estratificadas es 5 o menos. Como consecuencia, estos catalizadores presentan alta actividad y, por tanto, este caso es preferible.

Asimismo, la longitud en la dirección del plano de las capas de disulfuro de metales del Grupo 6, tal como disulfuro de molibdeno, observadas mediante un microscopio electrónico de transmisión, es adecuadamente de 1 nm a 3,5 nm, y preferiblemente de 2 nm a 3,5 nm, en promedio. La longitud promedio en la dirección del plano de 1 nm o superior de las capas de disulfuro de metales del Grupo 6 es preferible porque los metales del Grupo 9 y 10 tales como cobalto y níquel pueden formar una estructura de azufre pentacoordinado de tipo pirámide cuadrada debido a la presencia de moléculas de disulfuro de molibdeno o similares no solo como moléculas individuales y, por tanto, se puede formar una fase CoMoS, fase NiMoS o similares que sirven como sitios activos. La longitud promedio en la dirección del plano de 3,5 nm o inferior de las capas de metales del Grupo 6 también es preferible porque el número absoluto de porciones de borde no se reduce debido al no aumento del tamaño de los cristales de disulfuro de molibdeno o similares y, por tanto, se puede garantizar un número suficiente de sitios activos de una fase CoMoS, fase NiMoS, o similares.

Como imágenes del microscopio electrónico de transmisión para el análisis, se usan aquellas capaces de observar visualmente los cristales de disulfuro de metal del Grupo 6 tal como disulfuro de molibdeno en la cantidad de 200 o más por campo de visión.

Las propiedades catalíticas del catalizador según la presente invención no están particularmente limitadas y se pueden emplear diversas formas habitualmente usadas para este tipo de catalizador, por ejemplo, una forma cilíndrica, una forma de tres lóbulos y una forma de cuatro lóbulos. Con respecto al tamaño del catalizador según la presente invención, habitualmente, el diámetro es preferiblemente de aproximadamente 1 mm a 2 mm y la longitud es

preferiblemente de aproximadamente 2 mm a 5 mm.

La resistencia mecánica del catalizador según la presente invención, en el contexto de resistencia a compresión diametral (RCD), es preferiblemente de aproximadamente 8,9 MPa (2 lb/mm²) o superior. Cuando la RCD del catalizador es inferior a ese valor, el catalizador empaquetado en un reactor se destruye para generar una diferencia de presión dentro del reactor, lo que hace imposible la continuación de la operación de hidrot ratamiento. La densidad aparente compactada (DAC) del catalizador es preferiblemente de 0,6 g/ml a 1,2 g/ml.

El estado de distribución de los metales activos en el catalizador según la presente invención es preferiblemente del tipo uniforme en el que los metales activos están uniformemente distribuidos en el catalizador.

Con el fin de obtener el catalizador según la presente invención que tiene las propiedades descritas anteriormente, se usa preferiblemente el método de producción descrito a continuación.

Es decir, el catalizador se obtiene mediante un método que incluye soportar al menos uno de los metales del Grupo 6, al menos uno de los metales del Grupo 9 y 10, fósforo, y carbono derivado de un ácido orgánico en las cantidades respectivas presentadas anteriormente sobre el soporte de óxido de material compuesto formado por los componentes descritos anteriormente y que tiene las propiedades físicas descritas anteriormente usando una solución (solución impregnante) que contiene un compuesto que incluye al menos uno de los metales del Grupo 6, un compuesto que incluye al menos uno de los metales del Grupo 9 y 10, un ácido orgánico, y ácido fosfórico, seguido de secar.

Específicamente, por ejemplo, el catalizador se obtiene mediante un método que incluye impregnar el soporte de óxido de material compuesto que tiene las propiedades físicas descritas anteriormente con una solución que contiene estos compuestos y secar el soporte obtenido a una temperatura de 200 °C o inferior. Cuando el soporte de óxido de material compuesto se seca a una temperatura de 200 °C o inferior, se pueden controlar con precisión los sitios de desulfuración altamente activos (sitios de Tipo II de una fase CoMoS, sitios de Tipo II de una fase NiMoS, y similares) sin formar especies de metal inactivas de metales del Grupo 9 y 10 tales como cobalto y níquel.

Los ejemplos del compuesto que contiene un metal del Grupo 6 que se va a usar en la solución impregnante anterior incluyen trióxido de molibdeno, ácido molibdofosfórico, molibdato de amonio y ácido molíbdico. El trióxido de molibdeno y el ácido molibdofosfórico son preferibles. Tales compuestos se añaden a la solución impregnante en una cantidad tal que el catalizador obtenido contiene el metal del Grupo 6 en una cantidad dentro del intervalo presentado anteriormente.

Los ejemplos del compuesto que contiene un metal del Grupo 9 o 10 que se va a usar en la solución impregnante anterior incluyen carbonato de cobalto, carbonato de níquel, compuestos de citrato de cobalto, compuestos de citrato de níquel, nitrato de cobalto hexahidratado y nitrato de níquel hexahidratado. El carbonato de cobalto, el carbonato de níquel, los compuestos de citrato de cobalto y los compuestos de citrato de níquel son preferibles. Compuestos particularmente preferibles son los compuestos de citrato de cobalto y los compuestos de citrato de níquel que tienen una velocidad de descomposición inferior en comparación con el carbonato de cobalto y el carbonato de níquel. Es decir, cuando la velocidad de descomposición es alta, el metal del Grupo 9 o 10 tal como cobalto o níquel forma una capa propia por separado de las capas de disulfuro de metales del Grupo 6 tal como disulfuro de molibdeno, lo que da como resultado formación insuficiente de una fase CoMoS, NiMoS, o similares altamente activa. Por el contrario, cuando la velocidad de descomposición es baja, tal fase altamente activa se puede formar suficientemente en las partes del borde periférico del disulfuro de molibdeno o similares.

Los ejemplos de los compuestos de citrato de cobalto anteriores incluyen citrato de cobalto (II) ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$), hidrogenocitrato de cobalto ($\text{CoHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) y oxisal de citrato de cobalto ($\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \text{CoO}$). Los ejemplos de compuestos de citrato de níquel incluyen citrato níqueloso ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$), hidrogenocitrato de níquel ($\text{NiHC}_6\text{H}_5\text{O}_7$) y oxisal de citrato de níquel (II) ($\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \text{NiO}$). Los compuestos de citrato de cobalto y níquel se pueden producir de la manera siguiente. En el caso del cobalto, los compuestos se obtienen disolviendo carbonato de cobalto en una solución acuosa de ácido cítrico. Un compuesto de ácido cítrico obtenido de tal manera se puede usar como está en la preparación de catalizador sin retirar el agua del mismo. Los compuestos se añaden a la solución impregnante en una cantidad tal que el catalizador obtenido contiene metal del Grupo 9 o 10 en una cantidad dentro del intervalo presentado anteriormente en la presente memoria.

Los ejemplos del ácido orgánico que se va a usar en la solución impregnante incluyen ácido cítrico monohidratado, ácido cítrico anhidro, ácido isocítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido salicílico y ácido malónico. El ácido cítrico monohidratado es preferible. Es importante usar como ácidos orgánicos compuestos que no contienen sustancialmente azufre. Cuando se usa ácido cítrico como ácido orgánico, el ácido cítrico puede estar en forma de ácido cítrico solo o puede estar en forma de un compuesto de ácido cítrico con metal del Grupo 9 o 10 tal como cobalto y níquel.

Es importante que el ácido orgánico se debe añadir en una cantidad tal que el carbono permanezca en el contenido, como se ha mencionado anteriormente, en el catalizador obtenido. Es ventajoso que la cantidad del ácido orgánico añadido con respecto al metal del Grupo 9 o 10 sea tal que la relación molar del [ácido orgánico]/[metal del Grupo 9 o 10] sea de 0,2 a 1,2, preferiblemente de 0,4 a 1, y más preferiblemente de 0,6 a 1. La relación molar de 0,2 o mayor es preferible, ya que se obtienen suficientemente sitios activos atribuibles a metal del Grupo 9 o 10. Cuando la relación

es 1,2 o menor, la solución impregnante no tiene tal viscosidad alta. Por tanto, el tiempo para la etapa de fijación no lleva demasiado tiempo y los metales activos pueden infiltrarse completamente al interior de los gránulos de soporte, por lo que se consigue un estado bien dispersado de los metales activos. Por tanto, este caso es preferible.

5 Asimismo, es ventajoso que la cantidad del ácido orgánico añadido con respecto a la cantidad total de metal del Grupo 6 y metal del Grupo 9 o 10 sea tal que la relación molar del [ácido orgánico]/[(metal del Grupo 6) + (metal del Grupo 9 o 10)] sea de 0,04 a 0,22, preferiblemente de 0,05 a 0,20, y más preferiblemente de 0,05 a 0,18. La relación molar de 0,35 o menor es preferible porque el ácido orgánico en exceso que no ha formado un complejo con el metal no permanece sobre la superficie del catalizador. Cuando el ácido orgánico permanece sobre la superficie del catalizador, el ácido puede salir junto con una materia prima de combustible en la etapa de sulfuración.

10 Los ejemplos del ácido fosfórico que se va a usar en la solución impregnante incluyen diversos ácidos fosfóricos, específicamente, ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico, ácido polifosfórico, y similares. El ácido ortofosfórico es particularmente preferible. Como ácido fosfórico, se puede usar ácido molibdofosfórico, que es un compuesto con metal del Grupo 6. En este caso, cuando el contenido de fósforo en el catalizador obtenido es inferior al límite inferior presentado anteriormente en la presente memoria, se añade además ácido fosfórico.

15 Cuando el compuesto de metal del Grupo 6 o el compuesto de metal del Grupo 9 o 10 no se disuelve suficientemente en la solución impregnante, se puede usar un ácido [tal como ácido nítrico, o un ácido orgánico (tal como ácido cítrico, ácido málico o ácido tartárico)] junto con el compuesto. Se usa preferiblemente un ácido orgánico. Cuando se usa un ácido orgánico, hay casos en los que el carbono derivado del ácido orgánico permanece en el catalizador obtenido. Por lo tanto, es importante fijar el contenido de carbono en el catalizador para que esté dentro del intervalo presentado anteriormente.

20 En la solución impregnante anterior, el disolvente que se va a usar para disolver los componentes anteriores es agua. La solución impregnante se prepara disolviendo los respectivos componentes mencionados anteriormente en el agua. En este momento, la temperatura puede ser superior a de 0 °C a 100 °C o inferior. Siempre que la temperatura está dentro de este intervalo, los respectivos componentes anteriores se pueden disolver satisfactoriamente en el agua.

25 El pH de la solución impregnante anterior es preferiblemente inferior a 5. Cuando el pH es inferior a 5, la cantidad de iones hidroxilo no aumenta y la capacidad de coordinación entre el ácido orgánico y el metal del Grupo 9 o 10 se refuerza. Por tanto, la formación de un complejo de metal del Grupo 9 o 10 se acelera. Como resultado, el número de los sitios activos para la desulfuración (tal como una fase CoMoS y una fase NiMoS) se puede aumentar enormemente y, por tanto, este caso es preferible.

30 El soporte de ácido inorgánico se impregna con la solución impregnante así preparada para de ese modo depositar los respectivos componentes anteriores contenidos en la solución impregnante sobre el soporte de óxido inorgánico anterior.

35 La impregnación se puede llevar a cabo en diversas condiciones. Sin embargo, la temperatura de impregnación es preferiblemente superior a 0 °C e inferior a 100 °C, más preferiblemente de 10 °C a 50 °C, y lo más preferiblemente de 15 °C a 30 °C. El periodo de impregnación es preferiblemente de 15 minutos a 3 horas, más preferiblemente de 20 minutos a 2 horas, y lo más preferiblemente de 30 minutos a 1 hora. Cuando la temperatura de impregnación es demasiado alta, se puede producir secado durante la impregnación, lo que da como resultado irregularidad del grado de dispersión. Es preferible agitar la mezcla durante la impregnación.

40 Después de la impregnación con la solución, el contenido de agua se retira en cierta medida (hasta LOI (pérdida por calcinación) de aproximadamente 50 % o inferior) a temperatura ambiente hasta aproximadamente 80 °C en una corriente de nitrógeno o aire o al vacío. A continuación, el secado se lleva a cabo en una corriente de aire o nitrógeno o al vacío a una temperatura de 200 °C o inferior, preferiblemente de 80 °C a 200 °C durante un periodo de 10 minutos a 24 horas, más preferiblemente de 100 °C a 150 °C durante un periodo de 5 horas a 20 horas.

45 Cuando el secado se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C o inferior, el ácido orgánico, que se cree que está en forma de un complejo con un metal, no se libera de la superficie del catalizador. Como resultado, se supone que es fácil controlar con precisión la formación de los sitios activos anteriores (tales como una fase CoMoS y fase NiMoS) en el momento del tratamiento de sulfuración del catalizador obtenido, y que no se forman especies de Co_9S_8 , Ni_3S_2 , y similares que son especies inactivas de cobalto y níquel, y el número promedio de capas estratificadas de disulfuro de metal del Grupo 6 tal como disulfuro de molibdeno es de 2,5 a 5. Por tanto, se produce un catalizador que tiene alta actividad de desulfuración y este caso es preferible.

50 Sin embargo, cuando el secado se lleva a cabo al vacío, el secado se lleva a cabo preferiblemente para satisfacer el intervalo de temperatura anterior en el contexto de presión a 760 mmHg. El intervalo de la presión en el secado es de 300 mmHg a 900 mmHg, preferiblemente de 700 mmHg a 850 mmHg, más preferiblemente de 730 mmHg a 800 mmHg, y lo más preferiblemente presión atmosférica. Cuando la presión en el momento del secado es 300 mmHg o superior, el punto de ebullición no llega a 200 °C en el contexto de presión a 760 mmHg, por lo que el ácido orgánico que está en forma de un complejo con un metal no se libera fácilmente. El ácido orgánico, que se cree que está en forma de un complejo con un metal, no se libera de la superficie del catalizador. Como resultado, es fácil controlar con

precisión la formación de los sitios activos anteriores (tales como una fase CoMoS y una fase NiMoS) en la sulfuración del catalizador obtenido, y no se forman especies de Co_9S_8 , Ni_3S_2 , y similares, que son especies inactivas de cobalto y níquel. Por tanto, se produce un catalizador que tiene alta actividad de desulfuración y, por consiguiente, este caso es preferible.

5 <Método de hidrotratamiento que usa catalizador de hidrodesulfuración>

El catalizador según la presente invención se puede usar en un hidrotratamiento para gasóleo similar a otros catalizadores de desulfuración. El catalizador según la presente invención tiene una actividad de desulfuración muy alta y cuando se usan prácticamente las mismas condiciones de reacción que las condiciones de reacción en el momento del hidrotratamiento de la técnica relacionada y se usan condiciones de reacción más suaves, se puede reducir significativamente un contenido de azufre en una fracción de gasóleo.

Por consiguiente, una fracción de gasóleo que contiene compuestos de azufre se pone en contacto con el catalizador según la presente invención en condiciones de una presión parcial de hidrógeno de 3 MPa a 8 MPa, una temperatura de 300 °C a 420 °C, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,3 h⁻¹ a 5 h⁻¹ para desulfurar la fracción de gasóleo y de ese modo reducir los compuestos de azufre que incluyen componentes difíciles de desulfurar, que están contenidos en el gasóleo.

Los ejemplos de combustibles (materia prima de combustible) que se van a hidrotratar mediante el catalizador según la presente invención incluyen fracciones de gasóleo tales como gasóleo de destilación directa, gasóleo craqueado catalíticamente, gasóleo craqueado térmicamente, gasóleo hidrotratado, gasóleo desulfurado y gasoil de destilación al vacío (GDV). Los ejemplos representativos de propiedades de tales materias primas de combustible incluyen un intervalo de puntos de ebullición de 150 °C a 450 °C y un contenido de azufre de 5 % en masa o inferior.

Para llevar a cabo el método de hidrotratamiento que usa el catalizador según la presente invención a escala comercial, se puede formar una capa de catalizador de tipo lecho fijo, lecho móvil o lecho fluidizado del catalizador según la presente invención en un reactor. A continuación, el hidrotratamiento se puede lograr introduciendo una materia prima de combustible en este reactor y haciendo reaccionar el combustible en las condiciones descritas anteriormente. Más habitualmente, se forma una capa de catalizador de lecho fijo en un reactor. Una materia prima de combustible se introduce en una parte superior del reactor y se pasa a través del lecho fijo desde el lado superior al inferior del mismo y el producto de combustible se descarga desde una parte inferior del reactor. Sin embargo, una materia prima de combustible se introduce en una parte inferior del reactor y se pasa a través del lecho fijo desde el lado inferior al superior del mismo y el producto de combustible se descarga desde una parte superior del reactor.

El método de hidrotratamiento puede ser un método de hidrotratamiento monoetapa en el que el tratamiento se lleva a cabo en un único reactor empaquetado con el catalizador según la presente invención, o puede ser un método de hidrotratamiento sucesivo multietapa en el que se usan varios reactores empaquetados con el catalizador para llevar a cabo el tratamiento.

Antes de usarlo (es decir, antes de realizar el método de hidrotratamiento), el catalizador según la presente invención se activa mediante sulfuración en el reactor. El tratamiento de sulfuración se lleva a cabo usando un destilado de petróleo que contiene compuesto de azufre y, añadido al mismo, un agente sulfurante tal como disulfuro de dimetilo o disulfuro de carbono, o usando sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 200 °C a 400 °C, y preferiblemente 250 °C a 350 °C en una atmósfera de hidrógeno que tiene una presión parcial de hidrógeno de la presión común o superior. Mediante el tratamiento de sulfuración descrito anteriormente, el catalizador según la presente invención forma capas estratificadas de disulfuro de metal del Grupo 6 tal como disulfuro de molibdeno que tiene un número promedio de capas estratificadas de 2,5 a 5 y una longitud promedio en la dirección del plano de 1 nm a 3,5 nm. También, el catalizador forma sitios altamente activos de una fase CoMoS, fase NiMoS, y similares formados en partes del borde perimetral del disulfuro de molibdeno o similares.

Ejemplos

45 A continuación, se describirán más específicamente las realizaciones y los efectos de la presente invención con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los Ejemplos siguientes. Primero, se presentará a continuación un método para analizar las propiedades físicas y composiciones químicas de los catalizadores de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos.

<Superficie específica>

50 La superficie específica se midió mediante un método BET basado en la adsorción de nitrógeno. Como aparato de adsorción de nitrógeno, se usó un aparato de medición de superficie específica (Belsorp 28) fabricado por Bell Japan Corporation.

<Volumen de poro, diámetro promedio de poro y distribución de poros> (Equipo usado)

55 El volumen de poro, el diámetro promedio de poro y la distribución de poros se midieron mediante el método de penetración de mercurio. Como aparato para la penetración de mercurio, se usó un porosímetro (MICROMERITICS

AUTO-PORE 9200; fabricado por SHIMADZU CORPORATION).

(Principio de medición)

5 El método de penetración de mercurio se basa en las leyes de penetración capilar. En el caso de mercurio y poros cilíndricos, las leyes se expresan mediante la ecuación (F) siguiente. En la ecuación (F), D representa un diámetro de poro, P representa presión aplicada, γ representa tensión superficial y θ representa un ángulo de contacto. El volumen de mercurio que penetra al interior de los poros se midió en función de la presión aplicada P. La tensión superficial del mercurio en los poros del catalizador se ajustó a 0,484 N/m (484 dinas/cm) y el ángulo de contacto se ajustó a 130 grados.

Ecuación (F): $D = -(1/P)^{4/\gamma \cos \theta}$

10 El volumen de poro es el volumen total de mercurio penetrado al interior de los poros por gramo de catalizador. El diámetro promedio de poro es un valor promedio de Ds calculado en función de P. La distribución de poros es una distribución de D calculado en función de P.

(Procedimiento de medición)

- 15 (1) Un aparato de desgasificación por calentamiento al vacío se encendió y se confirmó que una temperatura era 400 °C y un grado de vacío era 6,7 Pa (5×10^{-2} Torr) o inferior.
- (2) Una bureta de muestra vacía se colocó en el aparato de desgasificación por calentamiento al vacío.
- (3) Cuando el grado de vacío fue 6,7 Pa (5×10^{-2} Torr) o inferior, la bureta de muestra se tapó con un corcho, se sacó del aparato de desgasificación por calentamiento al vacío y a continuación se enfrió para medir el peso.
- (4) La bureta de muestra se llenó con una muestra (catalizador).
- 20 (5) La bureta de muestra llena con la muestra se colocó en el aparato de desgasificación por calentamiento al vacío y se mantuvo durante 1 hora o más después de que el grado de vacío alcanzó 6,7 Pa (5×10^{-2} Torr) o inferior.
- (6) La bureta de muestra llena con la muestra se sacó del aparato de desgasificación por calentamiento al vacío y se enfrió y se midió el peso para obtener el peso de la muestra.
- 25 (7) La muestra se colocó en una celda para un AUTO-PORE 9200.
- (8) El AUTO-PORE 9200 realizó la medición.

<Análisis de la composición química> (Equipo usado y Método de análisis)

30 El análisis de metal en el catalizador se llevó a cabo usando un espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICPS-2000; fabricado por SHIMADZU CORPORATION). La cantidad del metal se determinó mediante un método de curva de calibración absoluto.

(Procedimiento de medición)

- (1) 0,05 g de un catalizador, 1 ml de ácido clorhídrico (50 % en volumen), una gota de ácido fluorhídrico y 1 ml de agua pura se añadieron a un Uniseal y la mezcla se calentó para su disolución.
- 35 (2) La mezcla se disolvió y a continuación se transfirió a un matraz aforado de polipropileno (50 ml). Se añadió agua pura al mismo y se pesaron 50 ml del resultante.
- (3) Esta solución se midió con un ICPS-2000.

<Medición de capas de disulfuro de molibdeno> (usando MET)

El número de capas de estratificación de disulfuro de molibdeno se determinó con un microscopio electrónico de transmisión (MET) (nombre comercial "JEM-2010", fabricado por JEOL Ltd.) de la manera siguiente.

- 40 (1) Un catalizador se empaquetó en un tubo de reacción de tipo flujo continuo. El catalizador se mantuvo a temperatura ambiente en una corriente de nitrógeno durante 5 minutos, y el gas circundante se sustituyó con una mezcla de H₂S (5 % en volumen) y H₂. El catalizador se calentó a una velocidad de 5°C/min. Después de que la temperatura del catalizador alcanzó 400 °C, el catalizador se mantuvo durante 1 hora y a continuación se enfrió a 200 °C en la misma atmósfera. Posteriormente, el gas circundante se sustituyó por nitrógeno y el catalizador se enfrió a temperatura ambiente para finalizar un tratamiento de sulfuración.
- 45 (2) El catalizador después del tratamiento de sulfuración se pulverizó en un mortero de ágata.

- (3) Una pequeña porción del catalizador pulverizado se dispersó en acetona.
- (4) La suspensión obtenida se añadió gota a gota sobre una microrred y se secó a temperatura ambiente para obtener una muestra.
- (5) La muestra se ajustó sobre la parte de medición del MET y se midió a una tensión de aceleración de 200 kV. La magnificación directa fue 200 000 diámetros, y se examinaron cinco campos de visión.
- (6) Cada fotografía se amplió para dar como resultado una magnificación de 2 000 000 diámetros (tamaño: 16,8 cm x 16,8 cm). El número de capas estratificadas de disulfuro de molibdeno y la longitud en la dirección del plano de la capa se midieron con el conocimiento de que 200 o más granos de cristal de un disulfuro de metal del Grupo 6, tal como disulfuro de molibdeno, por campo eran visualmente reconocibles.

[Ejemplo de preparación 1]

Preparación de zeolita

La zeolita 1 usada en los Ejemplos siguientes y similares se preparó de la manera siguiente. 29 g de aluminato de sodio que contenía 17,0 % en masa de Na₂O y 22,0 % en masa de Al₂O₃ se añadieron a 230 g de una solución acuosa de 21,7 % en masa de hidróxido de sodio en un recipiente de autoclave con agitación. La solución con aluminato de sodio añadido se añadió en 232 g del vaso de agua n.º 3 que tenía una concentración de SiO₂ de 24 % en masa con agitación. La mezcla se agitó suficientemente y a continuación se calentó y maduró a 95 °C durante 12 horas. Después de que finalizó la maduración, se llevó a cabo enfriamiento para que la temperatura alcanzara 70 °C o inferior. A continuación, los productos sintetizados se retiraron y se llevó a cabo filtrado, lavado y secado para preparar cristales simiente de tipo Na-Y. La composición del cristal simiente obtenido fue Na₂O/Al₂O₃ = 16, SiO₂/Al₂O₃ = 15, H₂O/Al₂O₃ = 330 a una relación molar de óxido.

Después, 220 g de una solución de silicato de sodio que tenía una concentración de SiO₂ de 29 % en masa, 31,7 g de aluminato de sodio que contenía 33,0 % en masa de Na₂O y 36,5 % en masa de Al₂O₃, 6 g de hidróxido de sodio, y 747,0 g de agua pura se colocaron en el recipiente de autoclave y se agitó suficientemente la mezcla. A continuación, 8,0 g (en base a peso seco) de los cristales simiente se añadieron a la misma y la mezcla se agitó suficientemente otra vez. Después de ello, la mezcla se calentó y maduró a 95 °C durante 12 horas. Después de que finalizó la maduración, se llevó a cabo enfriamiento para que la temperatura alcanzara 70 °C o inferior. Después de enfriar, los productos sintetizados se retiraron seguido de filtrado, lavado y secado para obtener zeolita 1 de tipo Na-Y. Después de ello, la zeolita 1 de tipo Na-Y se colocó en una solución acuosa de 5 % en masa de nitrato de aluminio y se agitó a 60 °C durante 20 minutos en una condición constante, seguido de filtrado y tratamiento de intercambio iónico. El tratamiento de intercambio iónico se repitió dos veces y a continuación el resultante se secó a 120 °C durante 12 horas para obtener zeolita 1 de tipo NH₃-Y. Adicionalmente, la zeolita 1 de tipo NH₃-Y obtenida se calcinó a 600 °C durante 4 horas bajo circulación de aire para obtener una zeolita 1 de tipo H-Y (en lo sucesivo, simplemente denominada "Zeolita 1"). Asimismo, la cantidad del Al₂O₃ simiente antes mencionado con respecto a Al₂O₃ total en una mezcla de reacción fue 0,098 % en moles.

Las Zeolitas 2 a 5 se prepararon con el mismo método que el método de preparación de Zeolita 1. La (relación molar) SiO₂/Al₂O₃, la constante de red cristalina, la relación molar de Al en el armazón de zeolita con respecto a Al total ([Al en armazón de zeolita]/[Al total]) y el diámetro de cristalito de cada una de las Zeolitas 1 a 5 se presentan en la Tabla 1. Aquí, la (relación molar) SiO₂/Al₂O₃ se midió forma análisis de la composición química mediante espectroscopía ICP. La constante de red cristalina se midió según la ASTM D3906 usando un aparato de difracción de rayos X (DRX). La relación molar de átomos de Al en el armazón de zeolita con respecto a átomos totales de Al se calculó a partir de un valor obtenido midiendo un valor analítico de la composición química y DRX. Los detalles de los mismos son como se indica a continuación.

[Tabla 1]

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (relación molar)	Constante de red cristalina (nm)	[Al en armazón de zeolita]/[Al total]	Diámetro de cristalito (nm)
Zeolita 1	5,6	2,442	0,32	93
Zeolita 2	5,8	2,452	0,56	90
Zeolita 3	6,0	2,439	0,28	50
Zeolita 4	6,0	2,439	0,28	35
Zeolita 5	5,8	2,441	0,31	118

[Ejemplo 1]

3,4 g de Zeolita 1 y 218,8 g de alúmina hidratada se amasaron, se moldearon por extrusión y a continuación se calcinaron a 600 °C durante 2 horas para obtener un soporte compuesto de zeolita-alúmina en forma de molduras cilíndricas que tenían un diámetro de 0,16 cm (1/16 pulgadas) (relación en masa zeolita/alúmina = 6/94, volumen de poro = 0,82 ml/g, superficie específica = 321 m²/g, diámetro promedio de poro 8,9 nm). Por separado, 17,09 g de citrato cobaltoso y 3,72 g de ácido fosfórico (solución acuosa a 85 %) se añadieron a 43,4 g de agua para intercambio iónico seguido de calentamiento a 80 °C y agitación durante 10 minutos. Después, 29,34 g de ácido molibdofosfórico se añadieron a la misma y se disolvieron, seguido de agitación a la misma temperatura durante 15 minutos para preparar una solución para impregnación (solución impregnante). En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50,0 g del soporte compuesto de zeolita-alúmina anterior. Toda la cantidad de la solución impregnante anterior se añadió al mismo con una pipeta y el soporte se sumergió en la solución a aproximadamente 25 °C durante 3 horas. A continuación, el soporte se secó al aire en una corriente de nitrógeno y a continuación se secó en un horno de mufla a 120 °C durante aproximadamente 16 horas para obtener Catalizador A. En el Catalizador A, la superficie específica fue 147 m²/g, el volumen de poro fue 0,44 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,0 nm.

[Ejemplo 2]

Un soporte compuesto de zeolita-alúmina (relación en masa zeolita/alúmina = 6/94, volumen de poro = 0,79 ml/g, superficie específica = 329 m²/g, diámetro promedio de poro = 8,8 nm) que tenía la misma forma que en el Ejemplo 1 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que la Zeolita 1 del Ejemplo 1 se cambió a Zeolita 2. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g del soporte compuesto de zeolita-alúmina, toda la cantidad de la misma solución impregnante que en el Ejemplo 1 se añadió al mismo y el soporte se sumergió en la solución de la misma manera que en el Ejemplo 1. A continuación, el soporte se secó al aire, se secó y se calcinó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener Catalizador B. En el Catalizador B, la superficie específica fue 155 m²/g, el volumen de poro fue 0,41 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,5 nm.

[Ejemplo 3]

Un soporte compuesto de zeolita-alúmina (relación en masa zeolita/alúmina = 6/94, volumen de poro = 0,81 ml/g, superficie específica = 317 m²/g, diámetro de poro promedio = 8,7 nm) que tenía la misma forma que en el Ejemplo 1 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que la Zeolita 1 del Ejemplo 1 se cambió a Zeolita 3. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g del soporte compuesto de zeolita-alúmina, toda la cantidad de la misma solución impregnante que en el Ejemplo 1 se añadió al mismo y el soporte se sumergió en la solución de la misma manera que en el Ejemplo 1. A continuación, el soporte se secó al aire, se secó y se calcinó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener Catalizador C. En el Catalizador C, la superficie específica fue 157 m²/g, el volumen de poro fue 0,42 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,1 nm.

[Ejemplo 4]

Un soporte compuesto de zeolita-alúmina (relación en masa zeolita/alúmina = 6/94, volumen de poro = 0,79 ml/g, superficie específica = 315 m²/g, diámetro de poro promedio = 8,5 nm) que tenía la misma forma que en el Ejemplo 1 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que la Zeolita 1 del Ejemplo 1 se cambió a Zeolita 4. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g del soporte compuesto de zeolita-alúmina, toda la cantidad de la misma solución impregnante que en el Ejemplo 1 se añadió al mismo y el soporte se sumergió en la solución de la misma manera que en el Ejemplo 1. A continuación, el soporte se secó al aire, se secó y se calcinó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener Catalizador D. En el Catalizador D, la superficie específica fue 150 m²/g, el volumen de poro fue 0,41 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,2 nm.

[Ejemplo 5]

7,56 g de carbonato de cobalto, 21,4 g de trióxido de molibdeno, 12,02 g de ácido cítrico monohidratado y 5,16 g de ácido fosfórico (solución acuosa a 85 %) se añadieron a 43,2 g de agua que había sido sometida a intercambio iónico, seguido de calentamiento a 80 °C y agitación durante 30 minutos para preparar una solución impregnante. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g de un soporte compuesto de zeolita-alúmina preparado de la misma manera que en el Ejemplo 2. Toda la cantidad de la solución impregnante anterior se añadió al mismo con una pipeta y el soporte se sumergió en la solución a aproximadamente 25 °C durante 3 horas. A continuación, el soporte se secó al aire en una corriente de nitrógeno y a continuación se secó en un horno de mufla a 120 °C durante aproximadamente 16 horas para obtener Catalizador E. En el Catalizador E, la superficie específica fue 149 m²/g, el volumen de poro fue 0,43 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 11,8 nm.

[Ejemplo 6]

7,56 g de carbonato de cobalto, 21,4 g de trióxido de molibdeno, 4,41 g de ácido cítrico monohidratado y 5,16 g de ácido fosfórico (solución acuosa a 85 %) se añadieron a 43,2 g de agua que había sido sometida a intercambio iónico, seguido de calentamiento a 80 °C y agitación durante 30 minutos para preparar una solución impregnante. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g de un soporte compuesto de zeolita-alúmina preparado de la misma manera que en el Ejemplo 2. Toda la cantidad de la solución impregnante anterior se añadió al mismo con una pipeta

y el soporte se sumergió en la solución a aproximadamente 25 °C durante 3 horas. A continuación, el soporte se secó al aire en una corriente de nitrógeno y a continuación se secó en un horno de mufla a 120 °C durante aproximadamente 16 horas para obtener Catalizador F. En el Catalizador F, la superficie específica fue 146 m²/g, el volumen de poro fue 0,43 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,8 nm.

5 [Ejemplo comparativo 1]

10 Un soporte compuesto de zeolita-alúmina (relación en masa zeolita/alúmina = 6/94, volumen de poro = 0,81 ml/g, superficie específica = 312 m²/g, diámetro promedio de poro = 8,6 nm) que tenía la misma forma que en el Ejemplo 1 se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que la Zeolita 1 del Ejemplo 1 se cambió a Zeolita 5. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g del soporte compuesto de zeolita-alúmina, toda la cantidad de la misma solución impregnante que en el Ejemplo 1 se añadió al mismo y el soporte se sumergió en la solución de la misma manera que en el Ejemplo 1. A continuación, el soporte se secó al aire, se secó y se calcinó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener Catalizador a. En el Catalizador a, la superficie específica fue 145 m²/g, el volumen de poro fue 0,44 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,0 nm.

[Ejemplo comparativo 2]

15 7,56 g de carbonato de cobalto, 21,4 g de trióxido de molibdeno, 17,36 g de ácido cítrico monohidratado y 5,16 g de ácido fosfórico (solución acuosa a 85 %) se añadieron a 43,2 g de agua que había sido sometida a intercambio iónico, seguido de calentamiento a 80 °C y agitación durante 30 minutos para preparar una solución impregnante. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g de un soporte compuesto de zeolita-alúmina preparado de la misma manera que en el Ejemplo 2. Toda la cantidad de la solución impregnante anterior se añadió al mismo con una pipeta
20 y el soporte se sumergió en la solución a aproximadamente 25 °C durante 3 horas. A continuación, el soporte se secó al aire en una corriente de nitrógeno y a continuación se secó en un horno de mufla a 120 °C durante aproximadamente 16 horas para obtener Catalizador b. En el Catalizador b, la superficie específica fue 154 m²/g, el volumen de poro fue 0,42 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 12,9 nm.

[Ejemplo comparativo 3]

25 7,56 g de carbonato de cobalto, 21,4 g de trióxido de molibdeno, 1,34 g de ácido cítrico monohidratado y 5,16 g de ácido fosfórico (solución acuosa a 85 %) se añadieron a 43,2 g de agua que había sido sometida a intercambio iónico, seguido de calentamiento a 80 °C y agitación durante 30 minutos para preparar una solución impregnante. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g de un soporte compuesto de zeolita-alúmina preparado de la misma manera que en el Ejemplo 2. Toda la cantidad de la solución impregnante anterior se añadió al mismo con una pipeta
30 y el soporte se sumergió en la solución a aproximadamente 25 °C durante 3 horas. A continuación, el soporte se secó al aire en una corriente de nitrógeno y a continuación se secó en un horno de mufla a 120 °C durante aproximadamente 16 horas para obtener Catalizador c. En el Catalizador c, la superficie específica fue 160 m²/g, el volumen de poro fue 0,44 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 11,7 nm.

[Ejemplo comparativo 4]

35 10,41 g de carbonato de cobalto, 22,1 g de trióxido de molibdeno, 3,13 g de ácido cítrico monohidratado y 5,30 g de ácido fosfórico (solución acuosa a 85 %) se añadieron a 43,2 g de agua que había sido sometida a intercambio iónico, seguido de calentamiento a 80 °C y agitación durante 30 minutos para preparar una solución impregnante. En un matraz de tipo berenjena se introdujeron 50 g de un soporte compuesto de zeolita-alúmina preparado de la misma manera que en el Ejemplo 2. Toda la cantidad de la solución impregnante anterior se añadió al mismo con una pipeta
40 y el soporte se sumergió en la solución a aproximadamente 25 °C durante 3 horas. A continuación, el soporte se secó al aire en una corriente de nitrógeno y a continuación se secó en un horno de mufla a 120 °C durante aproximadamente 16 horas para obtener Catalizador d. En el Catalizador d, la superficie específica fue 159 m²/g, el volumen de poro fue 0,43 ml/g y el diámetro promedio de poro fue 11,6 nm.

45 Los valores analíticos de los elementos de los Catalizadores A a F y los Catalizadores a a d se presentan en la Tabla 2 y las propiedades de los catalizadores se presentan en la Tabla 3. En la Tabla 2, CoO, MoO₃ y P₂O₅ son valores en el contexto de un óxido basado en el catalizador y C es un valor en el contexto de un elemento basado en el catalizador. Asimismo, en la Tabla 3, "SE" se refiere a una superficie específica (m²/g), "VP" se refiere a un volumen de poro (ml/g), "DPP" se refiere a un diámetro promedio de poro (nm) y "DP" se refiere a una distribución de poros (qué porcentaje del volumen de poros del volumen total de poros está incluido en DPP ± 1,5) (%), respectivamente.

50

[Tabla 2]

	Soporte		Material de soporte					
	(basado en el soporte, % en masa)		(basado en el catalizador, % en masa)				Relación en masa	Relación molar
	Tipo de zeolita	Cantidad de zeolita	CoO	MoO ₃	P ₂ O ₅		P ₂ O ₅ /MoO ₃	Ácido orgánico/Co
Ejemplo 1 Catalizador A	Zeolita 1	6	6,1	26,8	4,1	3,8	0,15	0,65
Ejemplo 2 Catalizador B	Zeolita 2	6	5,9	26,3	3,9	3,7	0,15	0,65
Ejemplo 3 Catalizador C	Zeolita 3	6	5,8	26,5	3,8	3,6	0,14	0,65
Ejemplo 4 Catalizador D	Zeolita 4	6	6,0	26,3	4,3	3,8	0,16	0,66
Ejemplo 5 Catalizador E	Zeolita 2	6	5,9	27,1	4,1	5,3	0,15	0,94
Ejemplo 6 Catalizador F	Zeolita 2	6	5,7	26,2	4,1	1,8	0,16	0,33
Ejemplo comparativo 1 Catalizador a	Zeolita 5	6	6,1	26,7	4,2	3,9	0,16	0,67
Ejemplo comparativo 2 Catalizador b	Zeolita 2	6	6,0	26,6	3,8	7,4	0,14	1,28
Ejemplo comparativo 3 Catalizador c	Zeolita 2	6	6,1	26,8	3,9	0,6	0,15	0,10
Ejemplo comparativo 4 Catalizador d	Zeolita 2	6	8,0	26,8	3,9	1,3	0,15	0,17

[Tabla 3]

	Propiedades físicas				MET	
	SE (m ² /g)	VP (ml/g)	DPP (nm)	DP ± 1,5 nm (%)	Número promedio de capas estratificadas	Longitud promedio en la dirección del plano (nm)
Catalizador A	147	0,44	12,0	46	3,6	2,9
Catalizador B	155	0,41	12,5	42	3,8	2,8
Catalizador C	157	0,42	12,1	47	3,5	3,3
Catalizador D	150	0,41	12,2	48	3,1	3,1
Catalizador E	149	0,43	11,8	45	3,7	3,1
Catalizador F	146	0,43	12,8	47	3,7	3,0
Catalizador a	145	0,44	12,0	46	3,0	3,5
Catalizador b	154	0,42	12,9	43	3,3	3,4
Catalizador c	160	0,44	11,7	50	2,4	3,5
Catalizador d	159	0,43	11,6	47	3,2	3,4

5 [Reacción de hidrotratamiento 1 de gasóleo de destilación directa]

Usando los Catalizadores A a F y los Catalizadores a a d preparados en los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos comparativos 1 a 4, se llevó a cabo un hidrotratamiento para gasóleo de destilación directa que tiene las propiedades siguientes de la manera siguiente. Primero, el catalizador se empaquetó en un reactor de tipo flujo continuo de alta presión para formar una capa de catalizador en lecho fijo, que se pretrató en las condiciones siguientes. Después, una mezcla fluida de la materia prima de combustible y un gas que contenía hidrógeno que se había calentado a la temperatura de reacción se introdujeron a través de una parte superior del reactor para permitir que una reacción de

10

hidrotratamiento progresara en las condiciones siguientes. Una mezcla fluida de un producto de combustible y gases se descargó a través de una parte inferior del reactor, y el producto de combustible se separó con un separador de gas/líquido.

5 Condiciones de pretratamiento de cada catalizador: Presión (presión parcial de hidrógeno); 5,0 MPa, Atmósfera; Hidrógeno y la materia prima de combustible (velocidad espacial horaria de líquido: $1,5 \text{ h}^{-1}$, relación hidrógeno/hidrocarburo, 200 m^3 (normal)/ m^3), Temperatura; Introducción de hidrógeno y la materia prima de combustible a aproximadamente $22 \text{ }^\circ\text{C}$, elevación a una velocidad de $20 \text{ }^\circ\text{C/h}$, mantenimiento a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, y elevación posterior a una temperatura de reacción de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $20 \text{ }^\circ\text{C/h}$.

10 Condiciones de la reacción de hidrogenación: Temperatura de reacción; $350 \text{ }^\circ\text{C}$, Presión (presión parcial de hidrógeno); 5,0 MPa, Velocidad espacial horaria de líquido; $1,5 \text{ h}^{-1}$, Relación hidrógeno/hidrocarburo: 200 m^3 (normal)/ m^3

15 Propiedades de la materia prima de combustible: Tipo de combustible; gasóleo de destilación directa procedente de Oriente Medio, Peso específico ($15/4 \text{ }^\circ\text{C}$); 0,8603, Propiedades de destilación; Punto inicial de destilación de $227,5 \text{ }^\circ\text{C}$, punto de 50 % de $308,5 \text{ }^\circ\text{C}$, punto de 90 % de $360,5 \text{ }^\circ\text{C}$, punto final de $385,0 \text{ }^\circ\text{C}$, Contenido de azufre; 1,57 % en masa, Contenido de nitrógeno; 160 ppm en masa, Viscosidad dinámica a $30 \text{ }^\circ\text{C}$: 6,441 cSt, Punto de fluidez; $0 \text{ }^\circ\text{C}$, Punto de enturbiamiento; $1,0 \text{ }^\circ\text{C}$, Color Saybolt: -16.

20 Los resultados de la reacción se analizaron mediante el método siguiente. El reactor se hizo funcionar a $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de que hubieran pasado seis días, se tomaron muestras del producto de combustible y se analizaron las propiedades del mismo. A continuación, el reactor se hizo funcionar usando cada catalizador durante 200 días a una temperatura a la que el contenido de azufre del producto de combustible era 8 ppm en masa. Con el fin de inhibir un aumento en el contenido de azufre del producto de combustible causado por el deterioro del catalizador durante el funcionamiento constante del contenido de azufre del producto de combustible, el reactor se hizo funcionar mientras se corregía la temperatura de reacción.

[1] Grado de desulfuración (HDS) (%):

25 El contenido de azufre que había desaparecido de la materia prima de combustible por conversión a sulfuro de hidrógeno mediante reacción de desulfuración se definió como un grado de desulfuración. El grado de desulfuración se calculó a partir de los valores analíticos de contenido de azufre en la materia prima de combustible y el producto de combustible según la ecuación siguiente. Los resultados de medición se presentan en la Tabla 4.

[2] Constante de velocidad de reacción de desulfuración (Ks):

30 La constante de una ecuación de velocidad de reacción que da el orden de reacción 1,3 con respecto a una reducción en el contenido de azufre del producto de combustible (S_p) se determinó como una constante de velocidad de reacción de desulfuración (K_s). Además, cuanto más alta es la constante de velocidad de reacción, más excelente es la actividad catalítica. Los resultados de medición se presentan en la Tabla 4.

Grado de desulfuración (%) = $[(S_{mp} - S_p)/S_f] \times 100$

35 Constante de velocidad de reacción de desulfuración = $[1/(S_p)^{(1,3-1)} - 1/(S_{mp})^{(1,3-1)}] \times (\text{VEHL}) \times 1/(1,3-1)$

40 En las ecuaciones anteriores, en lo que respecta a grado de desulfuración y constante de velocidad de reacción de desulfuración, S_{mp} representa un contenido de azufre en una materia prima de combustible (% en masa), S_p representa un contenido de azufre en un producto de combustible (% en masa), y VEHL representa una velocidad espacial horaria de líquido (h^{-1}).

[3] Actividad específica (%):

La actividad específica se obtuvo a partir de la ecuación siguiente. Los resultados de medición se presentan en la Tabla 4.

45 Actividad específica (%) = $[\text{cada constante de velocidad de reacción de desulfuración}]/[\text{constante de velocidad de reacción de desulfuración del Catalizador comparativo a}] \times 100$

[Tabla 4]

	Contenido de azufre del producto de combustible (ppm en masa)	Constante de velocidad de reacción de desulfuración (Ks)	Actividad específica (%)
Ejemplo 1 (Catalizador A)	7	39,2	175
Ejemplo 2 (Catalizador B)	6	41,9	187
Ejemplo 3 (Catalizador C)	11	34,1	152
Ejemplo 4 (Catalizador D)	15	31,2	139
Ejemplo 5 (Catalizador E)	7	39,5	176
Ejemplo 6 (Catalizador F)	9	36,1	161
Ejemplo comparativo 1 (Catalizador a)	37	22,4	100
Ejemplo comparativo 2 (Catalizador b)	25	25,8	115
Ejemplo comparativo 3 (Catalizador c)	68	17,9	80
Ejemplo comparativo 4 (Catalizador d)	29	24,4	109

Como se presenta en la Tabla 4, en los Catalizadores A a F de los Ejemplos 1 a 6, el grado de desulfuración fue alto, la constante de velocidad de reacción de desulfuración fue grande, y la actividad específica fue 139 % o superior y fue muy alta en comparación con los Catalizadores a a d de los Ejemplos Comparativos 1 a 4. En el caso de usar los Catalizadores a a d, el contenido de azufre fue de 25 ppm en masa a 68 ppm en masa. Sin embargo, en el caso de usar los Catalizadores A a F, el contenido de azufre se pudo reducir a 15 ppm en masa o inferior.

Particularmente, cuando se compara el Catalizador A con el Catalizador a, los componentes activos se soportan usando la misma solución impregnante. Sin embargo, la constante de velocidad de reacción de desulfuración del Catalizador A es aparentemente más grande que la constante de velocidad de reacción de desulfuración del Catalizador a y, por tanto, se ha encontrado que el diámetro de cristalito de la zeolita contenida en el catalizador influye en la constante de velocidad de reacción de desulfuración del catalizador. Asimismo, puesto que todos los Catalizadores A a F presentan alta actividad de desulfuración, se entiende que cuando el diámetro de cristalito de zeolita en cada uno de los catalizadores se ajusta de 30 nm a 100 nm, se puede producir un catalizador de hidrodesulfuración que tiene alta actividad.

Además, prescindiendo de la fijación del mismo soporte de óxido inorgánico, el Catalizador b en el que se soportan 1,28 moles de ácido orgánico por 1 mol de cobalto, el Catalizador c en el que se soportan 0,1 moles de ácido orgánico por 1 mol de cobalto, y el Catalizador d en el que solo se soportan 0,17 moles de ácido orgánico por 1 mol de cobalto presentan una actividad específica aparentemente inferior a la de los Catalizadores B, E y F en los que se soportan de 0,3 moles a 1,0 mol de ácido orgánico por 1 mol de cobalto. A partir de estos resultados, se entiende que la relación molar con respecto a la cantidad de ácido orgánico soportado sobre el soporte, particularmente, la cantidad de metal del Grupo 9 o 10 soportado, influye significativamente en la actividad de desulfuración y el ácido orgánico y el metal del Grupo 9 o 10 se soportan de tal forma que la cantidad de carbono derivado del ácido orgánico en el contexto de un elemento basado en el catalizador es de 0,8 % en masa a 7 % en masa, y la relación molar de [ácido orgánico]/[metal del Grupo 9 o 10] es de 0,2 a 1,2, por lo que se puede obtener un catalizador de hidrodesulfuración que posibilita llevar a cabo un hidrotreamiento para gasóleo relativamente pesado con alta actividad de desulfuración.

Además, en la Tabla 5, incluso después de que hubieran pasado 50 días, se presentó la temperatura de funcionamiento después de 100 días. En los Ejemplos comparativos 1 (Catalizador a) y los Ejemplos comparativos 4 (Catalizador d), la temperatura de funcionamiento alcanzó 400 °C antes de que hubieran pasado 100 días. Además, en los Ejemplos comparativos 3 (Catalizador c), la temperatura de funcionamiento alcanzó 400 °C antes de que hubieran pasado 50 días. Por tanto, se detuvo la evaluación. Como resultado, en el caso de usar los Catalizadores A a F de los Ejemplos 1 a 6, la diferencia entre la temperatura de operación en el día 50° y la temperatura de funcionamiento en el día 100° fue de 5 °C a 12 °C. Incluso en el caso de funcionamiento constante del contenido de azufre en el producto de combustible durante un periodo de tiempo largo, no fue necesario elevar considerablemente la temperatura de funcionamiento. Por el contrario, en el caso de usar el Catalizador b del Ejemplo comparativo 2, es

necesario elevar la temperatura de funcionamiento en el día 100° desde la temperatura de funcionamiento en el día 50° en 17 °C o más. A partir de estos resultados, se ha encontrado que el catalizador según la presente invención puede mantener una actividad estable durante un periodo de tiempo largo.

[Tabla 5]

	Temperatura de funcionamiento en el día 50° (°C)	Temperatura de funcionamiento en el día 100° (°C)
Ejemplo 1 (Catalizador A)	357	364
Ejemplo 2 (Catalizador B)	354	359
Ejemplo 3 (Catalizador C)	364	374
Ejemplo 4 (Catalizador D)	368	380
Ejemplo 5 (Catalizador E)	357	363
Ejemplo 6 (Catalizador F)	361	370
Ejemplo comparativo 1 (Catalizador a)	386	400 o superior
Ejemplo comparativo 2 (Catalizador b)	379	396
Ejemplo comparativo 4 (Catalizador d)	382	400 o superior

5

Como es evidente a partir de los resultados dados anteriormente, se entiende que el catalizador según la presente invención tiene excelente actividad en la reacción de desulfuración de gasóleo en la región de desulfuración ultraprofunda en aproximadamente las mismas condiciones que las condiciones de reacción, tales como presión parcial de hidrógeno y temperatura de reacción, en el caso de un hidrotratamiento para gasóleo de la técnica relacionada.

10

Aplicabilidad industrial

La presente invención se refiere a un catalizador de hidrodesulfuración capaz de ser producido mediante un método sencillo y capaz de realizar la desulfuración ultraprofunda de un contenido de azufre en gasóleo sin necesitar condiciones de funcionamiento más rigurosas y a proporcionar un método de hidrotratamiento para gasóleo que usa el catalizador de hidrodesulfuración.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador de hidrodesulfuración para gasóleo que soporta uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 6 de la tabla periódica larga, uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 de la tabla periódica larga, fósforo, y un ácido orgánico sobre un soporte de óxido de material compuesto que contiene 80 % en masa a 99,5 % en masa de alúmina, y 0,5 % en masa a 20 % en masa de zeolita HY, comprendiendo el catalizador:
- 10 % en masa a 40 % en masa de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 6 en el contexto de un óxido basado en el catalizador;
- 10 1 % en masa a 15 % en masa de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 en el contexto de un óxido basado en el catalizador;
- 1,5% en masa a 8 % en masa de fósforo en el contexto de un óxido basado en el catalizador;
- 0,8 % en masa a 7 % en masa de carbono derivado del ácido orgánico en el contexto de un elemento basado en el catalizador; y
- 15 0,2 moles a 1,2 moles del ácido orgánico por 1 mol de uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 de la tabla periódica larga, en donde el ácido orgánico no contiene sustancialmente azufre, y
- en donde una superficie específica del catalizador de hidrodesulfuración medida mediante un método de adsorción de nitrógeno es de 110 m/g a 300 m/g,
- 20 un volumen de poro del catalizador de hidrodesulfuración medido mediante un método de penetración de mercurio es de 0,3 ml/g a 0,6 ml/g,
- un diámetro promedio de poro del catalizador de hidrodesulfuración medido mediante un método de penetración de mercurio es de 6,5 nm a 14 nm, y
- 25 la zeolita HY tiene (a) una (relación molar) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3 a 10, (b) una constante de red cristalina de 2,435 nm a 2,465 nm, como se mide mediante aparato de difracción de rayos X como se indica en la descripción, (c) una relación molar de Al en el armazón de zeolita a Al total de 0,2 a 0,9, y (d) un diámetro de cristalito de 30 nm a 100 nm, en donde el número molar de átomos de aluminio en el armazón de zeolita al número total de átomos de aluminio de la zeolita se calcula a partir de la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante análisis de la composición química y la constante de red cristalina, como se indica en la descripción.
- 30 2. El catalizador de hidrodesulfuración según la reivindicación 1, en donde el soporte de óxido de material compuesto está impregnado en una solución que contiene uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 6 de la tabla periódica larga, uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en elementos del Grupo 9 o 10 de la tabla periódica larga, fósforo, y un ácido orgánico seguido de secado a una temperatura de 200 °C o inferior.
- 35 3. El catalizador de hidrodesulfuración según la reivindicación 1 o 2, en donde el ácido orgánico que no contiene sustancialmente azufre se selecciona entre ácido cítrico monohidratado, ácido cítrico anhidro, ácido isocítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido salicílico, y ácido malónico, en donde el ácido cítrico también puede estar en forma de un compuesto de ácido cítrico con un metal del Grupo 9 o 10.
- 40 4. Un método de hidrotratamiento para gasóleo que comprende:
- someter una fracción de gasóleo a una reacción catalítica en presencia del catalizador de hidrodesulfuración según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en condiciones de una presión parcial de hidrógeno de 3 MPa a 8 MPa, una temperatura de 300 °C a 420 °C, y una velocidad espacial horaria de líquido de 0,3 h⁻¹ a 5 h⁻¹.