



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 245**

51 Int. Cl.:
C10G 45/08 (2006.01)
B01J 27/049 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05737086 .8**
96 Fecha de presentación : **19.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1737931**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **Proceso para valorización de corrientes de alimentación hidrocarbonadas.**

30 Prioridad: **22.04.2004 US 564403 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2009

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

72 Inventor/es: **Soled, Stuart, Leon;**
Miseo, Sabato y
Eijsbouts, Sonja

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 320 245 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

Proceso para valorización de corrientes de alimentación hidrocarbonadas.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para valorización de corrientes de alimentación hidrocarbonadas. Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso para producir productos líquidos por el hidroprocesamiento de corrientes de alimentación hidrocarbonadas en presencia de un catalizador metálico de hidroprocesamiento en masa.

Antecedentes de la invención

Las iniciativas ambientales y de disposición están exigiendo niveles cada vez menores tanto de azufre como de hidrocarburos aromáticos en los combustibles destilados. Por ejemplo, los límites de azufre propuestos para los combustibles destilados a comercializar en la Unión Europea a partir del año 2005 están establecidos en 50 ppm en peso o menos. Se han propuesto también límites que requerirían niveles menores de compuestos aromáticos totales así como niveles menores de compuestos aromáticos multicíclicos encontrados en los combustibles destilados y productos hidrocarbonados más pesados. Adicionalmente, el nivel máximo permisible de compuestos aromáticos totales para el combustible diesel de referencia CARB y el combustible diesel Sueco de Clase I son 10 y 5% en volumen, respectivamente. Además, los combustibles de referencia CARB permiten no más de 1,4% en volumen de compuestos poliaromáticos (PNAs). Como consecuencia, está realizándose actualmente gran cantidad de trabajo en la técnica de hidrotreamiento debido a estas disposiciones propuestas.

En cambio, en lo que respecta al suministro de crudos con contenidos bajos de azufre y nitrógeno disminuye, las refinerías están procesando crudos con contenidos mayores de azufre y nitrógeno al mismo tiempo que las disposiciones ambientales están exigiendo niveles inferiores de estos heteroátomos en los productos. Por consiguiente, existe una necesidad continua de catalizadores de hidrotreamiento con actividad mejorada y procesos cada vez más eficientes de desulfuración y desnitrógenación de los combustibles diesel. Por ejemplo, para un contenido final de azufre dado, un catalizador más activo hará posible operar en condiciones de proceso más suaves (ahorro de energía) o aumentar la duración de vida útil de un catalizador entre regeneraciones (duración de ciclo).

En un enfoque, una familia de compuestos, relacionados con las hidrotalcitas, v.g. molibdatos de amonio y níquel, han sido preparados como catalizadores para utilizar en tales procesos. En tanto que el análisis por difracción de rayos X ha demostrado que las hidrotalcitas están compuestas de fases estratificadas con hojas cargadas positivamente y aniones intercambiables localizados en las galerías entre las hojas, la fase de molibdato de amonio y níquel afín tiene aniones molibdato en galerías interestratificadas unidas a hojas de oxihidróxido de níquel. Véase, por ejemplo, Levin, D., Soled, S.L., y Ying, J. Y., Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate prepared by Chemical Precipitation, *Inorganic Chemistry*, Vol. 35, No. 14, p. 4191-4197 (1996). La preparación de tales materiales ha sido también consignada por Teichner y Astier, *Appl. Catal.* 72, 321-29 (1991); *Ann. Chim. Fr.* 12, 337-43 (1987), y C.R. Acad. Sci. 304 (II), #11, 563-6 (1987) y Mazzocchia, *Solid State Ionics*, 63-65 (1993) 731-35.

En otro enfoque, la Patente de los Estados Unidos Número 6.071.402 describe un catalizador para el hidrotreamiento de alimentaciones hidrocarbonadas que contienen sulfuros mixtos de un componente metálico del Grupo VIB, un componente metálico del Grupo V, y opcionalmente un componente metálico del Grupo VIII. Esta publicación describe catalizadores en masa que contienen 0,01-100%, preferiblemente 0,05% a 100%, más preferiblemente 0,1% a 100%, de al menos un sulfuro mixto, conteniendo además posiblemente el catalizador 0 a 99,99%, preferiblemente 0 a 99,95%, más preferiblemente 0 a 99,9%, de al menos un metal del Grupo VIII. El catalizador soportado preferido de esta referencia comprende por regla general, en % en peso con respecto a la masa total de catalizador, 1% a 99,9%, preferiblemente 5% a 99,5%, más preferiblemente 10% a 99%, de al menos un material matriz, 0,1% a 99%, preferiblemente 0,5% a 95%, más preferiblemente 1% a 90%, de al menos un sulfuro mixto de al menos un metal del Grupo VB y al menos un metal del Grupo VIB, conteniendo además posiblemente el catalizador 0 a 30%, preferiblemente 0 a 25%, más preferiblemente 0 a 20%, de al menos un metal del Grupo VIII. En caso de estar presente un componente metálico del Grupo VIII en los catalizadores de esta referencia, el mismo está presente en cantidades limitadas. De modo más particular, en el Ejemplo 7 se prepara un catalizador que contiene 0,070 moles de molibdeno, 0,029 moles de niobio, y 0,029 moles de níquel por 100 gramos de catalizador. Este catalizador tiene una relación Mo:Nb:Ni de 2,4:1:1. En los otros ejemplos, la cantidad de componente metálico del Grupo VIII en relación con la cantidad de componentes metálicos del Grupo VIB y el Grupo V es aún menor.

Asimismo, procesos para producir combustibles que satisfacen las disposiciones ambientales cada vez más restrictivas, tales como el hidrotreamiento, son bien conocidos en la técnica y requieren típicamente tratar las corrientes de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador soportado en condiciones de hidrotreamiento. El catalizador está constituido usualmente por un metal del Grupo VI con uno o más metales del Grupo VIII como promotores sobre un soporte refractario. Los catalizadores de hidrotreamiento que son particularmente adecuados para hidrodesulfuración, así como hidrodesnitrógenación, contienen por regla general molibdeno o wolframio sobre alúmina promovidos con un metal tal como cobalto, níquel, hierro, o una combinación de los mismos. Los catalizadores de molibdeno promovido por cobalto sobre alúmina se utilizan muy extensamente cuando las especificaciones limitantes son hidrodesulfuración, mientras que los catalizadores de molibdeno sobre alúmina promovido por níquel son los más

ES 2 320 245 T3

ampliamente utilizados para hidrodeshidrogenación, saturación parcial de los aromáticos, así como hidrodeshidrosulfuración. El documento US 2.946.738 describe el hidrocrackeo de un gasóleo con un catalizador presulfurado constituido por óxidos de vanadio, cobalto y molibdeno sobre gamma-alúmina.

5 El documento WO 2005/103206 A1 describe catalizadores de hidrotratamiento que contienen un metal del Grupo V y su uso en el hidroprocesamiento de una alimentación hidrocarbonada.

Sin embargo, existe todavía necesidad en la técnica de un proceso de hidrotratamiento eficaz y eficiente para corrientes de alimentación hidrocarbonadas.

10

Sumario de la invención

15 La presente invención está dirigida a un proceso para producir productos líquidos a partir de una corriente de alimentación hidrocarbonada, que comprende:

a) poner en contacto una corriente de alimentación hidrocarbonada de intervalo de ebullición que contiene compuestos aromáticos, nitrógeno y contaminantes de azufre combinados orgánicamente en una etapa de reacción con un catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa en presencia de un gas de tratamiento que contiene hidrógeno, produciéndose con ello un producto de reacción que comprende al menos un producto vapor y un producto líquido, en donde dicha corriente de alimentación hidrocarbonada se pone en contacto con dicho catalizador de metal en masa en condiciones eficaces de hidroprocesamiento y dicho catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa comprende:

25 i) un componente metálico del Grupo VIB seleccionado de molibdeno, wolframio, y mezclas de los mismos;

ii) un componente metálico del Grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo y mezclas de los mismos; y

30

iii) un componente metálico del Grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro y mezclas de los mismos, en donde los componentes metálicos (calculados como óxidos) constituyen al menos el 50% en peso del catalizador, en donde la relación molar entre los componentes metálicos satisface la fórmula $(\text{Grupo VIB} + \text{Grupo V}) : (\text{Grupo VIII}) = 0,35-2:1$; y

35

iv) azufre, presente en su totalidad o en parte en forma de sulfuros de los componentes metálicos y/o compuestos de azufre no combinados con los componentes metálicos.

En una realización de la presente invención, dicho proceso comprende adicionalmente:

40

b) separar dicho producto vapor de dicho producto líquido; y

c) recuperar dicho producto líquido.

45 En una realización de la presente invención, dichas condiciones eficaces de hidroprocesamiento son condiciones de hidrotratamiento eficaces para eliminar al menos una porción de dichos contaminantes de nitrógeno y azufre combinado orgánicamente, e hidrogenar al menos una porción de dichos aromáticos, produciendo así al menos un producto líquido que tiene una menor concentración de aromáticos y contaminantes de nitrógeno y azufre combinado orgánicamente que la corriente de alimentación hidrocarbonada.

50

Descripción detallada de la presente invención

55 Debe indicarse que los términos “en masa” y “no soportado”, cuando se utilizan en asociación con los catalizadores de hidroprocesamiento descritos en esta memoria son sinónimas y se utilizan a veces intercambiamente.

La presente invención implica poner en contacto una corriente de alimentación hidrocarbonada que contiene contaminantes de azufre combinado orgánicamente en una etapa de reacción con un catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa. El catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa comprende un componente metálico del Grupo VIB seleccionado de molibdeno, wolframio, y mezclas de los mismos, un componente metálico del Grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo, y mezclas de los mismos, y un componente metálico del Grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro, y mezclas de los mismos. Los componentes metálicos (calculados como óxidos) de estos catalizadores de metal en masa constituyen al menos 50% en peso del catalizador, en donde la relación molar entre los componentes metálicos satisface la fórmula siguiente: $(\text{Grupo VIB} + \text{Grupo V}) : (\text{Grupo VIII}) = 0,35-2:1$. Los autores de la presente invención han encontrado que sí el componente metálico del Grupo VIII constituye una cantidad especificada de los componentes metálicos totales presentes en el catalizador de metal en masa, se obtiene un catalizador con una actividad incrementada. La puesta en contacto de la corriente de alimentación hidrocarbonada

ES 2 320 245 T3

con el catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa tiene lugar en presencia de un gas de tratamiento que contiene hidrógeno, y la etapa de reacción se efectúa en condiciones de hidroprocesamiento eficaces. El contacto de la corriente de alimentación hidrocarbonada con el catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa produce al menos un producto líquido.

Por corriente de alimentación hidrocarbonada, se entiende un material fundamentalmente hidrocarbonado obtenido o derivado de aceite de petróleo bruto, de arenas alquitranosas, de la licuefacción del carbón, del aceite de esquisto y de la síntesis de hidrocarburos. Así, corrientes de alimentación hidrocarbonadas adecuadas para uso en la presente invención incluyen aquellas corrientes de alimentación que hierven desde el intervalo de ebullición de la nafta a materiales de alimentación pesados, tales como gasóleos y residuos, y también los derivados de procesos Fischer-Tropsch. Típicamente, el intervalo de ebullición será desde 40°C a 1000°C. Ejemplos no limitantes de corrientes de alimentación adecuadas incluyen gasóleos de vacío; destilados con inclusión de nafta, combustible diesel, queroseno, y combustible para turborreactores; gasóleos pesados, corrientes de refinado, aceites lubricantes, etc.

Las corrientes de alimentación de intervalo de ebullición de los hidrocarburos adecuadas para uso en la presente invención incluyen, entre otras cosas, contaminantes de nitrógeno y azufre. Típicamente, el contenido de nitrógeno de tales corrientes es 50 a 1000 ppm en peso de nitrógeno, preferiblemente 75 a 800 ppm en peso de nitrógeno, y más preferiblemente 100 a 700 ppm en peso de nitrógeno. El nitrógeno aparece como especies nitrogenadas tanto básicas como no básicas. Ejemplos no limitantes de especies de nitrógeno básico pueden incluir quinolinas y quinolinas sustituidas, y ejemplos no limitantes de especies nitrogenadas no básicas pueden incluir carbazoles y carbazoles sustituidos. El contenido de azufre de la corriente de alimentación del intervalo de ebullición de los hidrocarburos estará comprendido generalmente entre 50 ppm en peso y 7.000 ppm en peso, más típicamente entre 100 ppm y 5.000 ppm en peso, y muy típicamente entre 100 y 3.000 ppm en peso. El azufre estará presente usualmente como azufre combinado orgánicamente. Es decir, como compuestos de azufre tales como mercaptanos simples alifáticos, nafténicos y aromáticos, sulfuros, di- y polisulfuros, y análogos. Otros compuestos de azufre combinados orgánicamente incluyen la clase de compuestos de azufre heterocíclicos tales como tiofeno, tetrahidrotiofeno, benzotiofeno, y sus homólogos y análogos superiores. Las corrientes de alimentación hidrocarbonadas adecuadas para uso en esta memoria contienen también compuestos aromáticos, los cuales están presentes típicamente en una cantidad comprendida entre 0,05% en peso y 2,5% en peso, basada en la corriente de alimentación del intervalo de ebullición de los hidrocarburos.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención implica la puesta en contacto de una corriente de alimentación hidrocarbonada con un catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa en presencia de un gas de tratamiento que contiene hidrógeno en una etapa de reacción que opera en condiciones eficaces de hidroprocesamiento. El término "hidroprocesamiento", como se utiliza en esta memoria, se emplea para designar un proceso catalítico conducido en presencia de hidrógeno. Ejemplos no limitantes de procesos de hidroprocesamiento que pueden practicarse por la presente invención incluyen la hidroconversión de materiales de alimentación de petróleo pesados en productos que hierven a temperatura inferior; el hidrocrqueo de materiales de alimentación del intervalo de ebullición de los destilados; el hidrotreamiento de diversos materiales de alimentación de petróleo para eliminar heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, y oxígeno; la hidrogenación de compuestos aromáticos; la hidroisomerización y/o el desparafinado catalítico de ceras, particularmente ceras Fischer-Tropsch; y la desmetalización de corrientes pesadas. La apertura de anillos puede considerarse también como un proceso de hidroprocesamiento. Así pues, "condiciones eficaces de hidroprocesamiento" deben considerarse aquellas condiciones que, una vez seleccionadas, alcanzan el resultado deseado del proceso de hidroprocesamiento. Por ejemplo, condiciones de hidroisomerización y/o desparafinado catalítico eficaces deben considerarse aquellas condiciones que, una vez seleccionadas, consiguen el grado deseado de desparafinado para producir el producto deseado. En una realización preferida, las condiciones de hidroprocesamiento eficaces son condiciones eficaces de hidrotreamiento. Así pues, en esta realización las condiciones eficaces deben considerarse como aquellas condiciones en las cuales la corriente de alimentación hidrocarbonada se somete a hidrotreamiento y se hidrogena, más específicamente cuando se eliminan heteroátomos y cuando se hidrogena al menos una porción de la fracción aromática del material de alimentación. Estas condiciones incluyen típicamente temperaturas comprendidas entre 150°C y 425°C, preferiblemente 200°C a 370°C, más preferiblemente 230°C a 350°C. Las velocidades espaciales horarias típicas en peso ("WHSV") están comprendidas entre 0,1 y 20 h⁻¹, preferiblemente entre 0,5 y 5 h⁻¹. Puede utilizarse cualquier presión eficaz, y las presiones están comprendidas típicamente entre 4 y 70 atmósferas (4,05 a 70,93 bar), preferiblemente 10 a 40 atmósferas (10,13 a 40,53 bar).

Los gases de tratamiento que contienen hidrógeno adecuados para uso en el proceso descrito en esta memoria pueden estar constituidos por hidrógeno sustancialmente puro o pueden ser mezclas de otros componentes encontradas típicamente en corrientes de hidrógeno de refinería. Se prefiere que la corriente de gas de tratamiento que contiene hidrógeno contenga poco, más preferiblemente nada, de sulfuro de hidrógeno. La pureza del gas de tratamiento que contiene hidrógeno debería ser al menos 50% en volumen de hidrógeno, preferiblemente al menos 75% en volumen de hidrógeno, y más preferiblemente al menos 90% en volumen de hidrógeno para resultados óptimos. Es muy preferido que la corriente que contiene hidrógeno sea hidrógeno sustancialmente puro.

Como se ha expuesto anteriormente, en la práctica de la presente invención, la corriente de alimentación hidrocarbonada arriba descrita se pone en contacto con un catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa en una etapa de reacción. La etapa de reacción puede estar constituida por uno o más reactores o zonas de reacción cada uno de los cuales puede comprender uno o más lechos catalíticos del mismo o diferente catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa arriba descrito. Aunque pueden utilizarse otros tipos de lechos catalíticos, se prefieren los lechos fijos. Dichos otros tipos de lechos catalíticos incluyen lechos fluidizados, lechos en pseudoebullición, lechos de lodo,

ES 2 320 245 T3

y lechos móviles. Puede emplearse refrigeración o calentamiento interetápico entre reactores, células de reacción, o entre lechos catalíticos en el mismo reactor. Una porción del calor generado durante el hidropcesamiento puede recuperarse. En los casos en que esta opción de reducción de calor no está disponible, puede realizarse una refrigeración convencional mediante utilidades de refrigeración tales como agua o aire de refrigeración, o mediante el uso de una corriente de extinción con hidrógeno. De esta manera, pueden mantenerse más fácilmente las temperaturas óptimas de reacción.

Catalizadores de hidropcesamiento de metal en masa adecuados para uso en esta memoria comprenden un componente metálico del Grupo VIB seleccionado de molibdeno, wolframio, y mezclas de los mismos, un componente metálico del Grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo, y mezclas de los mismos, y un componente metálico del Grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro y mezclas de los mismos. Los componentes metálicos (calculados como óxidos) del catalizador de hidropcesamiento de metal en masa constituyen al menos 50% en peso del catalizador y el catalizador de hidropcesamiento de metal en masa se caracteriza adicionalmente porque la relación molar entre los componentes metálicos satisfacen la fórmula (Grupo VIB + Grupo V):(Grupo VIII) = 0,35-2:1. Se prefiere que molibdeno y/o wolframio constituyen al menos 50% molar del total de metales del Grupo VIB, más preferiblemente al menos 70% molar, todavía más preferiblemente al menos 90%. Puede ser especialmente preferido que el metal del Grupo VIB esté constituido esencialmente por molibdeno y/o wolframio. Se prefiere que niobio y/o vanadio constituyan al menos 50% molar del total de metales del Grupo V, más preferiblemente al menos 70% molar, todavía más preferiblemente al menos 90% molar. Puede preferirse especialmente que el metal del Grupo V esté constituido esencialmente por niobio y/o vanadio. Se prefiere que níquel y/o cobalto constituyan al menos 50% molar del total de metales no nobles del Grupo VIII, más preferiblemente al menos 70% molar, y todavía más preferiblemente al menos 90% molar. Puede preferirse especialmente que el metal no noble del Grupo VIII esté constituido esencialmente por níquel y/o cobalto. El uso de níquel solo como componente metálico del Grupo VIII es particularmente preferido.

Así pues, las composiciones catalíticas preferidas de acuerdo con la invención incluyen una composición catalítica en la cual los componentes metálicos consisten esencialmente en molibdeno, níquel y vanadio, una composición catalítica en la cual los componentes metálicos consisten esencialmente en molibdeno, níquel y niobio, una composición catalítica en la cual los componentes metálicos están constituidos esencialmente por wolframio, níquel, y vanadio, y una composición catalítica en la cual los componentes metálicos están constituidos esencialmente por wolframio, níquel, y niobio. Debe indicarse que en el contexto de la presente memoria descriptiva las expresiones “está constituido esencialmente por” y “que se compone esencialmente de” significan que la composición en cuestión contiene los componentes citados, pero puede contener metales contaminantes cuya presencia no puede evitarse razonablemente.

La relación molar de los componentes metálicos en el catalizador de acuerdo con la invención satisface la fórmula (Grupo VIB + Grupo V):(Grupo VIII) = 0,35-2:1. Preferiblemente, la relación entre la cantidad molar total de metal del Grupo VIB y el Grupo V y la cantidad molar de metal del Grupo VIII es al menos 0,5:1, más preferiblemente al menos 0,6:1, y todavía más preferiblemente al menos 0,75:1. La relación entre la cantidad molar total de metal del Grupo VIB y del Grupo V y la cantidad molar de metal del Grupo VIII es preferiblemente como máximo 1,5:1. Si la cantidad molar total de metal del Grupo VIB y del Grupo V es demasiado alta en relación con la cantidad molar de metal del Grupo VIII, la actividad del catalizador será insuficiente. Si la cantidad molar total de metal del Grupo VIB y del Grupo V es demasiado baja en relación con la cantidad molar de metal del Grupo VIII, o, dicho de otro modo, la cantidad del componente metálico del Grupo VIII es demasiado alta, la eficiencia del catalizador será también inadecuada. La operación dentro de los intervalos más preferidos proporciona catalizadores con una actividad mayor que los catalizadores que tienen una composición dentro de los intervalos menos preferidos. La relación molar de metales del Grupo VIB a metales no nobles del Grupo V en el catalizador de la invención está comprendida generalmente entre 10:1-1:10 y preferiblemente entre 3:1-1:3.

Los catalizadores de hidropcesamiento de metal en masa adecuados para uso en esta invención contienen al menos 50% en peso de componentes metálicos, calculados como óxidos, basados en el peso total de la composición catalítica, preferiblemente, al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, todavía más preferiblemente al menos 90% en peso, calculada como óxidos. En el cálculo del % en peso de los metales como óxidos, los metales del Grupo VIB se calculan como trióxidos, los metales del Grupo VIII se calculan como mono-óxidos, y los metales del Grupo V se calculan como pentóxidos (por ejemplo Nb_2O_5 y V_2O_5). La cantidad de metales del Grupo VIB, metales del Grupo V, y metales no nobles del Grupo VIII puede determinarse por AAS o ICP sobre el catalizador después de calcinación al aire a 500°C.

Además de los componentes metálicos arriba descritos, la composición catalítica de metal en masa utilizada de acuerdo con la presente invención puede comprender también componentes convencionales de catalizadores tales como aglomerantes, componentes de craqueo, catalizadores convencionales de hidropcesamiento, etc. Ejemplos no limitantes de aglomerantes adecuados incluyen sílice, sílice-alúmina, alúmina, dióxido de titanio, dióxido de titanio-alúmina, dióxido de circonio, óxido de boro, arcillas catiónicas o arcillas aniónicas tales como saponita, bentonita, caolín, sepiolita o hidrotalcita, y mezclas de las mismas. Componentes preferidos son sílice, sílice-alúmina, alúmina, dióxido de titanio, dióxido de titanio-alúmina, dióxido de circonio, bentonita, óxido de boro, y mezclas de los mismos, siendo especialmente preferidas sílice, sílice-alúmina, y alúmina. Ejemplos no limitantes de componentes de craqueo adecuados incluyen componentes de craqueo cristalinos tales como zeolitas, v.g., ZSM-5, zeolita Y (ultra-estable), zeolita X, ALPOs, SAPOs, MCM-41, componentes de craqueo amorfos tales como sílice-alúmina, y mezclas de los mismos. Debe indicarse que algunos materiales, v.g., sílice-alúmina pueden actuar como aglomerante y componente de craqueo al mismo tiempo. En caso deseado, la composición catalítica puede comprender cualesquiera materiales

ES 2 320 245 T3

adicionales tales como compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen boro, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen flúor, metales de transición adicionales, metales de las tierras raras, o mezclas de los mismos.

5 Los catalizadores de hidropesamiento de metal en masa utilizados en la presente invención pueden conformarse en muchas formas diferentes. Ejemplos no limitantes de formas adecuadas incluyen polvos, esferas, cilindros, anillos, y polilóbulos simétricos o asimétricos, por ejemplo tri- y cuadrilóbulos. Las partículas resultantes de extrusión, formación de cuentas o peletización tienen usualmente un diámetro comprendido en el intervalo de 0,2 a 10 mm, y su longitud está comprendida análogamente en el intervalo de 0,5 a 20 mm. Estas partículas se prefieren generalmente.
10 Polvos, con inclusión de los resultantes de, v.g., secado por pulverización, tienen generalmente un diámetro mediano de partícula en el intervalo de 1 μm -100 μm , pero son posibles desviaciones de este intervalo general.

Los catalizadores de hidropesamiento de metal en masa adecuados para uso en la presente invención son catalizadores que contienen azufre. El azufre está presente en el catalizador, en su totalidad o en parte, en la forma
15 de sulfuros metálicos y/o compuestos de azufre no combinados a los componentes metálicos. En este último caso, el azufre se convertirá en sulfuros metálicos durante el uso del catalizador en el hidrotatamiento o durante un paso precedente de reducción/activación en presencia de hidrógeno. El contenido de azufre de los catalizadores de metal en masa utilizados en esta invención es generalmente al menos 8% en peso, más preferiblemente al menos 15% en peso, y todavía más preferiblemente al menos 20% en peso. El contenido de azufre de los catalizadores de metal en
20 masa utilizados en esta invención es generalmente menor que 70% en peso, preferiblemente menor que 60% en peso, dependiendo de la composición del catalizador de metal en masa. La cantidad total de azufre presente en el catalizador de metal en masa adecuada para uso en la presente invención se selecciona generalmente de modo que corresponda a 70-200%, más preferiblemente 80-150%, de la cantidad estequiométrica de azufre necesaria para convertir los metales de hidrogenación en MoS_2 , WS_2 , CrS , Co_9S_8 , Ni_3S_2 , FeS , NbS_2 , VS , y TaS_2 , respectivamente.

Como resultará evidente para las personas expertas, cuando el catalizador de acuerdo con la invención se utiliza en el hidropesamiento de alimentaciones hidrocarbonadas, los componentes metálicos estarán presentes en la forma sulfurada. Una realización preferida de la presente invención es por consiguiente un catalizador en el cual al menos
25 parte de los componentes metálicos están presentes en la forma sulfurada. En este caso, se prefiere que el catalizador esté esencialmente exento de disulfuros de metales no nobles del Grupo VIII. Los metales no nobles del Grupo VIII están presentes preferiblemente como $(\text{metal no noble del Grupo VIII})_a\text{S}_b$, estando comprendida la relación a/b en el intervalo de 0,5-1,5, como puede determinarse, v.g., por XRD. Molibdeno y wolframio están presentes preferiblemente al menos en parte en el catalizador sulfurado en forma de disulfuros, como puede determinarse, v.g., por XRD. El cromo, si está presente, se encuentra presente preferiblemente al menos en parte como sulfuro (CrS o Cr_2S_3), como
35 puede determinarse, v.g., por XRD. El componente metálico del Grupo V está presente preferiblemente al menos en parte como NbS_2 , V_2S_5 , y TaS_2 , respectivamente.

Como se ha indicado arriba, el azufre en los catalizadores de metal en masa adecuados para uso en la presente invención puede estar presente también en la forma de un compuesto de azufre no combinado con los componentes metálicos del catalizador. El mismo puede, por ejemplo, estar presente, en su totalidad o en parte, en la forma de azufre elemental, en la forma de compuestos orgánicos de azufre, o en la forma de compuestos inorgánicos de azufre que no son sulfuros de los metales de los componentes metálicos del Grupo VI, Grupo V, y Grupo VIII. En el último caso, el catalizador que contiene azufre puede someterse a un paso de activación para convertir los componentes metálicos al menos parcialmente en sus sulfuros. El paso de activación comprende generalmente poner en contacto el catalizador
45 con hidrógeno a una temperatura de 100-600°C durante un periodo de tiempo adecuado. Un paso de activación de este tipo puede llevarse a cabo *ex situ*, es decir, fuera de la unidad de hidropesamiento en la que se utilizará el catalizador, o *in situ*, es decir, en la unidad de hidropesamiento en la cual se utilizará el catalizador.

Como se ha mencionado arriba, dentro del grupo de compuestos de azufre que pueden estar presentes en los catalizadores adecuados para uso en esta memoria se encuentran compuestos de azufre que no están combinados todavía con el componente metálico en forma de un sulfuro metálico. Compuestos de azufre preferidos incluyen compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo mercapto. Dentro del grupo de los compuestos mercapto, los ácidos mercaptocarboxílicos representados por la fórmula general HS-R1-COOR , en donde R1 representa un grupo hidrocarbonado divalente con 1-10 átomos de carbono y R representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes dentro de este grupo incluyen ácido mercaptoacético ($\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$), ácido beta-mercaptopropiónico ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$), mercaptoacetato de metilo ($\text{HS-CH}_2\text{-COOCH}_3$), 2-mercaptoacetato de etilo ($\text{HS-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$), mercaptoacetato de etilhexilo ($\text{HS-CH}_2\text{-COOC}_8\text{H}_{17}$), y 3-mercaptopropionato de metilo ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$). Otros compuestos preferidos dentro del grupo de compuestos mercapto incluyen mercaptanos amino-sustituidos, representados por la fórmula general $\text{H}_2\text{N-R}_2\text{-SH}$, en donde R2 representa un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 1-15 átomos de carbono. Ejemplos de estos compuestos incluyen 2-amino-etanotiol ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$), y 4-amino-tiofenol ($\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$). Compuestos adicionales dentro del grupo de compuestos mercapto son los dimercaptanos representados por la fórmula general $\text{HS-R}_3\text{-SH}$, en donde R3 representa un grupo hidrocarbonado divalente que tiene 1-15 átomos de carbono. Ejemplos de estos compuestos incluyen etanoditiol ($\text{HS-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$) y 1,4-butanoditiol ($\text{HS-(CH}_2)_4\text{-SH}$).
65

Compuestos de azufre preferidos incluyen también tioácidos de la fórmula $\text{R}_4\text{-COSH}$, en donde R4 representa un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene 1-15 átomos de carbono. Ejemplos de estos compuestos incluyen ácido

ES 2 320 245 T3

tioacético ($\text{CH}_3\text{-COSH}$) y ácido tiobenzoico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$). Ditioácidos de la fórmula $\text{HSOC-R}_5\text{-COSH}$, donde R_5 es un grupo hidrocarbonado divalente con 1-15 átomos de carbono pueden ser también adecuados. Un ejemplo es el ácido ditioadípico ($\text{HSOC-C}_4\text{H}_{10}\text{-COSH}$). Se prefieren también dentro del grupo de compuestos de azufre aquellos compuestos de azufre que incluyen mercaptoalcoholes de la fórmula general $\text{R}_6\text{S-R}_5\text{-(OH)}_n$, en donde R_5 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono o un grupo fenilo, R_6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 ó 2 átomos de carbono, y n es 1 ó 2. Ejemplos no limitantes de estos compuestos incluyen 2-mercaptoetanol, 2-(metiltio)etanol, 2-(etiltio)etanol, 3-mercapto-2-butanol, 4-mercaptofenol, 2-(metiltio)fenol, 4-(metiltio)fenol, 2-(etiltio)fenol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 3-metiltio-1,2-propanodiol, y 3-etiltio-1,2-propanodiol. Otros compuestos de azufre adecuados incluyen sulfóxidos de la fórmula $\text{R}_7\text{-SO-R}_8$, en donde R_7 y R_8 son grupos hidrocarbonados con 1-5 átomos de carbono. Un ejemplo es dimetil-sulfóxido ($\text{CH}_3\text{-SOCH}_3$).

Tiocianato de amonio y tiourea pueden estar presentes también en los catalizadores de metal en masa adecuados para uso en los compuestos de la presente invención, al igual que pueden estar presentes diversos ácidos ditiocarbámicos y las sales de los mismos, tales como ácido etileno-bisditiocarbámico y sus sales, y ácido dimetilditiocarbámico y sus sales. Otros compuestos adecuados incluyen mercaptotiadiazoles y sus sales, tales como 2,5-dimercapto-1,3,4-diadiazoles (sic) y sus sales.

Otros compuestos que contiene azufre que pueden estar presentes en los catalizadores de metal en masa utilizados en esta invención son polisulfuros de la fórmula $\text{R}_9\text{-S}_x\text{-R}_{10}$, en donde x es un valor de 1-15 y R_9 y R_{10} son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo ramificados, con 1-30 átomos de carbono. Compuestos afines son aquellos que tienen la fórmula $\text{HO-R}_{11}\text{-S}_x\text{-R}_{12}\text{-OH}$, en donde x es un valor de 1-15 y R_{11} y R_{12} son grupos alquilo con 1-8 átomos de carbono.

Compuestos de azufre adicionales incluyen azufre elemental y compuestos inorgánicos de azufre tales como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.

Los catalizadores de hidroprocesamiento de metal en masa utilizados en esta invención puede prepararse por cualesquiera métodos conocidos en la técnica de los catalizadores para formar catalizadores de metal en masa. Los métodos preferidos de fabricación de las composiciones catalíticas utilizadas en esta invención se describen con más detalle en la Patente U.S. 6.156.695, la Patente U.S. 6.534.437, la Patente U.S. 6.162.350, la Patente U.S. 6.299.760, y la solicitud PCT publicada WO 00/41810. El catalizador de hidrotratamiento de metal en masa se sulfura preferiblemente antes de su utilización, y se fabrica muy preferiblemente por los métodos reseñados en la Patente U.S. 6.534.437 y la Patente U.S. 6.162.350.

Un método más preferido de preparación de la composición catalítica de hidroprocesamiento de metal en masa adecuada para uso en esta invención comprende combinar, secuencialmente o de modo simultáneo, un componente de un metal del Grupo VIB seleccionado de molibdeno, wolframio, y mezclas de los mismos, un componente de un metal del Grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo, y mezclas de los mismos, un componente de un metal del Grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro, y mezclas de los mismos, y un compuesto de azufre. Debe indicarse que es posible combinar la totalidad de estos componentes en un solo paso. Análogamente, debe indicarse que es también posible combinar el compuesto de azufre con uno o más de los compuestos metálicos y combinar luego el producto resultante con los otros compuestos metálicos. Sin embargo, los materiales que contienen azufre deben manipularse en una atmósfera inerte a fin de evitar la oxidación. Por esta razón, en una realización preferida de preparación de los catalizadores de hidroprocesamiento de metal en masa adecuados para uso en esta invención, al menos un componente de un metal del Grupo VIB, al menos un componente de un metal del Grupo V, y al menos un componente de un metal del Grupo VIII se combinan en un primer paso para formar un producto estable al oxígeno. El producto estable al oxígeno se combina luego con un compuesto de azufre.

Existen diversas vías por las cuales un componente metálico del grupo VIB, un componente de un metal del Grupo V, y un componente de un metal del Grupo VIII pueden combinarse. En un primer proceso, los componentes metálicos se combinan y se hacen reaccionar en presencia de un líquido prótico, después de lo cual la composición resultante se aísla y se seca. Puede utilizarse un líquido prótico que no interfiere con la reacción. Líquidos adecuados incluyen agua, ácidos carboxílicos, alcoholes inferiores tales como etanol y propanol, y mezclas de los mismos. Se prefiere el uso de agua.

En la formación de los catalizadores de hidroprocesamiento adecuados para uso en la presente invención, los al menos tres componentes metálicos, es decir al menos un componente metálico del Grupo VIII, al menos un componente metálico del Grupo VIB, y al menos un componente metálico del Grupo V pueden encontrarse en estado soluble o al menos parcialmente en estado soluble durante el proceso de la invención. Así pues, la reacción puede implicar tres componentes solutos, dos componentes solutos y un componente al menos parcialmente sólido, un componente soluto y dos componentes al menos parcialmente sólidos, y tres componentes al menos parcialmente sólidos. La reacción puede implicar precipitación y, dependiendo del estado de los diversos componentes, asimismo disolución y reprecipitación.

Generalmente, existen dos formas posibles de puesta en contacto unos con otros de los componentes metálicos de los catalizadores de metal en masa utilizados en esta memoria. Una vía implica combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos en solución para formar un precipitado (designado en lo sucesivo como "ruta de disolución"). Si bien otra vía comprende combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos en presencia de un líquido prótico

ES 2 320 245 T3

permaneciendo al menos uno de los componentes metálicos al menos parcialmente en estado sólido (designada en lo sucesivo como la “ruta sólida”).

En la ruta de solución, los componentes metálicos se disuelven completamente cuando se combinan y/o reaccionan para formar un precipitado. Es posible, por ejemplo, combinar los componentes metálicos cuando los mismos se encuentran ya en estado disuelto y dejar que reaccionen luego los mismos para formar un precipitado. No obstante, es posible también combinar uno o más de los componentes metálicos que se encuentran parcial o enteramente en estado sólido con otros componentes metálicos al tiempo que se asegura que los componentes metálicos que se encuentran parcial o totalmente en estado sólido se disuelvan cuando están presentes en la mezcla de reacción. Dicho de otro modo, al menos una vez durante el proceso de la ruta de solución, todos los componentes metálicos deben estar presentes totalmente en forma de solución.

La precipitación de las partículas de catalizador puede efectuarse, por ejemplo, por

- a) cambio del pH durante o después de la combinación de las soluciones de los componentes metálicos a un valor tal que se induce la precipitación;
- b) adición de un agente complejante durante o después de la combinación de las soluciones de los componentes metálicos, agente complejante que forma un complejo con uno o más de los metales para evitar la precipitación de los metales, y cambio subsiguiente de las condiciones de reacción, tales como temperatura o pH, a fin de que el agente complejante libere los metales para precipitación;
- c) ajuste de la temperatura durante o después de la combinación de las soluciones de los componentes metálicos a un valor tal que se induce la precipitación;
- d) disminución de la cantidad de disolvente durante o después de la combinación de las soluciones de los componentes metálicos, de tal modo que se induce la precipitación;
- e) adición de una sustancia no disolvente durante o después de la combinación de las soluciones de los componentes metálicos para inducir la precipitación de los mismos, con una sustancia no disolvente, lo que significa que el precipitado es esencialmente insoluble en este disolvente;
- f) adición de un exceso de cualquiera de los componentes en tal proporción que se induce la precipitación.

El pH en, por ejemplo, las soluciones a) o b) puede ajustarse por adición de una base o un ácido a la mezcla de reacción. No obstante, es posible también añadir compuestos que, después de un aumento de temperatura, se descompondrán en iones hidróxido o iones H^+ , los cuales aumentan y disminuyen el pH, respectivamente. Ejemplos no limitantes de compuestos que se descompondrán con un aumento en la temperatura, y aumentarán o disminuirán con ello el pH de la solución, son urea, nitritos, cianato de amonio, hidróxido de amonio, y carbonato de amonio.

La ruta sólida de formación del catalizador adecuado para uso en la presente invención comprende combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos en condiciones tales que al menos uno de los componentes metálicos permanece al menos parcialmente en el estado sólido. De modo más particular, dicha ruta comprende añadir los componentes metálicos unos a otros y hacer reaccionar los mismos simultáneamente y/o después de ello. Por consiguiente, en la ruta sólida al menos un componente metálico se añade al menos parcialmente en el estado sólido y este componente metálico permanece al menos parcialmente en el estado sólido durante toda la reacción. El término “al menos parcialmente en el estado sólido”, como se utiliza en esta memoria, significa que al menos parte del componente metálico está presente como un componente metálico sólido y, opcionalmente, otra parte del componente metálico está presente como una solución en el líquido prótico. Un ejemplo típico de esto es una suspensión de un componente metálico de un líquido prótico, en donde el metal está presente al menos parcialmente como un sólido, y opcionalmente disuelto en parte en el líquido prótico. Así pues, es posible preparar en primer lugar una suspensión de un componente metálico en el líquido prótico y añadir, simultánea o sucesivamente, una o más soluciones y/o suspensiones adicionales que comprenden uno o más componentes metálicos disueltos y/o suspendidos en el líquido prótico. Es también posible combinar primeramente las soluciones simultánea o sucesivamente, y añadir después de ello una o más suspensiones y opcionalmente una o más soluciones sea simultánea o sucesivamente.

Con tal que al menos un componente metálico se encuentre al menos en parte en estado sólido durante la ruta sólida, el número de componentes metálicos que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido no es crítico. Así, es posible que todos los componentes metálicos a combinar en la ruta sólida se apliquen al menos parcialmente en estado sólido. Alternativamente, un componente metálico que se encuentra al menos parcialmente en estado sólido puede combinarse con un componente metálico que se encuentra en estado disuelto. Por ejemplo, uno o más componentes metálicos se añaden al menos parcialmente en estado sólido y, v.g., al menos dos y preferiblemente dos componentes metálicos se añaden en el estado disuelto. En otra realización, por ejemplo, se añaden dos componentes metálicos al menos parcialmente en el estado sólido y al menos uno y preferiblemente un componente metálico se añade en el estado disuelto. Debe indicarse que la expresión un componente metálico se añade “en estado disuelto” significa que la cantidad total de este componente metálico se añade como una solución en el líquido prótico.

ES 2 320 245 T3

Como resultará claro por lo anterior, es posible añadir el componente metálico del Grupo VIII, el componente metálico del Grupo V, y el componente metálico del Grupo VIB de diversas maneras, a diversas temperaturas y valores de pH, en solución, en suspensión, húmedos o como tales, simultánea o sucesivamente. Debe indicarse que se prefiere no emplear componentes metálicos que contengan sulfuros durante la combinación de los componentes metálicos, dado que estos componentes y los productos resultantes no son estables en presencia de oxígeno. Esta inestabilidad implica que todos los pasos de proceso subsiguientes a la adición de este componente metálico, incluso aquéllos que se realizan a temperatura inferior, tendrán que llevarse a cabo en una atmósfera inerte si debe evitarse la resulfuración del material.

Los componentes metálicos del Grupo VIII adecuados solubles en agua a utilizar en la preparación de los catalizadores apropiados para uso en esta invención incluyen sales, tales como nitratos, nitratos hidratados, cloruros, cloruros hidratados, sulfatos, sulfatos hidratados, formiatos, acetatos, o hipofosfitos. Componentes de níquel y cobalto solubles en agua adecuados incluyen nitratos, sulfatos, acetatos, cloruros, formiatos o mezclas de los mismos, así como hipofosfito de níquel. Componentes de hierro solubles en agua adecuados incluyen acetato, cloruro, formiato, nitrato o sulfato de hierro o mezclas de los mismos. Componentes metálicos del Grupo VIB solubles en agua adecuados incluyen sales de metales del Grupo VIB tales como monomolibdatos y wolframatos de amonio o de metal alcalino, así como isopoli-compuestos solubles en agua de molibdeno y wolframio, tales como ácido metawolfrámico, o heteropoli-compuestos solubles en agua de molibdeno o wolframio que comprenden adicionalmente, v.g., P, Si, Ni, o Co o combinaciones de los mismos. Isopoli-compuestos y heteropoli-compuestos solubles en agua adecuados se dan en Molybdenum Chemicals, Chemical Data Series, Bulletin Cdb-14, febrero de 1969, y en Molybdenum Chemicals, Chemical Data Series, Bulletin Cdb-12a revisado, noviembre de 1969. Compuestos de cromo solubles en agua adecuados incluyen cromatos, isopolicromatos y sulfato de amonio y cromo. Componentes metálicos del Grupo V adecuados solubles en agua a utilizar en el proceso de la invención incluyen sales y ácidos solubles en agua tales como sulfato de vanadio, heteropoliácidos de vanadio, ácido nióbio, NbOCl_3 , y ácido tantálico.

En la preparación de los catalizadores de hidroprocesamiento adecuados para uso en esta invención, si el líquido prótico es agua, los componentes metálicos del Grupo VIII adecuados que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención comprenden componentes metálicos del Grupo VIII con una solubilidad baja en agua tales como citratos, oxalatos, carbonatos, hidrox-carbonatos, hidróxidos, fosfatos, fosfuros, aluminatos, molibdatos, wolframatos, óxidos, o mezclas de los mismos. Se prefieren oxalatos, citratos, carbonatos, hidrox-carbonatos, hidróxidos, fosfatos, molibdatos, wolframatos, óxidos o mezclas de los mismos, siendo muy preferidos los hidrox-carbonatos y carbonatos. Generalmente, la relación molar entre los grupos hidrox y los grupos carbonato en el hidrox-carbonato está comprendida en el intervalo de 0-4, preferiblemente 0-2, más preferiblemente 0-1 y muy preferiblemente 0,1-0,8.

Si el líquido prótico es agua, componentes metálicos del Grupo VIB adecuados que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante la puesta en contacto comprenden componentes metálicos del Grupo VIB con una solubilidad baja en agua, tales como di- y trióxidos, carburos, nitruros, sales de aluminio, ácidos, o mezclas de los mismos. Componentes metálicos del Grupo VIB preferidos que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante la puesta en contacto son di- y trióxidos, ácidos, y mezclas de los mismos. Componentes adecuados de molibdeno incluyen di- y trióxido de molibdeno, carburo de molibdeno, nitruro de molibdeno, molibdato de aluminio, ácidos molíbdicos (v.g., H_2MoO_4), fosfomolibdato de amonio, o mezclas de los mismos, siendo preferidos ácido molíbdico y di- y trióxido de molibdeno. Componentes de wolframio adecuados incluyen di- y trióxido de wolframio, carburo de wolframio, ácido orto-wolfrámico ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nitruro de wolframio, wolframato de aluminio (asimismo meta- o poli-wolframato), fosfowolframato de amonio, o mezclas de los mismos, siendo preferidos ácido orto-wolfrámico y di- y trióxido de wolframio.

Si el líquido prótico es agua, componentes metálicos del Grupo V adecuados que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención comprenden componentes metálicos del Grupo V con una solubilidad baja en agua tales como óxidos, siliciuros, fosfuros, y boruros.

Debe indicarse que está plenamente dentro del alcance de las personas expertas seleccionar compuestos solubles o insolubles adecuados, como pueda requerir el caso, en la preparación de los catalizadores de metal en masa utilizados en esta invención.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, el material que se encontrará al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso total tiene una solubilidad inferior a 0,05 mol/100 ml de disolvente (18°C). Asimismo, debe indicarse que, en caso deseado, puede añadirse un material seleccionado del grupo de materiales aglomerantes, catalizadores convencionales de hidroprocesamiento, componentes de craqueo, o mezclas de los mismos antes de, durante la combinación y reacción de los componentes metálicos y/o posteriormente a ello.

Opcionalmente, el proceso de preparación del catalizador de metal en masa adecuado para uso en esta invención puede comprender los pasos de proceso posteriores de secado por pulverización, secado (flash), molienda, amasado, mezcladura en lodo, mezcladura en fase seca o en fase húmeda, conformación, y/o calcinación. La mezcladura en seco significa mezclar la composición catalítica en estado seco con cualquiera de los materiales anteriores en el estado seco. La mezcladura húmeda, por ejemplo, comprende mezclar la torta de filtración húmeda que comprende la composición del catalizador y opcionalmente cualquiera de los materiales anteriores en forma de polvo o torta de filtración húmeda

ES 2 320 245 T3

para formar una pasta homogénea de los mismos. La conformación comprende, por ejemplo, extrusión, peletización, formación de cuentas y/o secado por pulverización.

5 Por regla general se prefiere que el proceso seleccionado para preparar los catalizadores utilizados en esta invención comprenda un paso de conformación. El paso de conformación se lleva a cabo preferiblemente después de la combinación y reacción de los componentes metálicos.

10 Debe indicarse también que, en caso deseado, el producto resultante de la combinación del componente metálico del Grupo VIII, el componente metálico del Grupo VIB, y el componente metálico del Grupo V puede someterse a un paso de calcinación. Este paso de calcinación, si se aplica, se llevará a cabo generalmente a una temperatura de 100-600°C, de modo más particular 150-450°C, y todavía más particularmente 250-450°C. El tiempo de calcinación varía generalmente entre 0,5 y 48 horas. La calcinación puede llevarse a cabo en un gas inerte tal como nitrógeno, o en un gas que contenga oxígeno, tal como aire u oxígeno puro, opcionalmente en presencia de vapor. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno.

15 Como se ha indicado arriba, se prefiere que el azufre se incorpore en la composición del catalizador después de combinar los diversos componentes metálicos para formar un producto. Existen diversas vías para hacer esto. Es posible, v.g., poner en contacto el catalizador con uno o más de los compuestos de azufre arriba descritos, v.g., poniendo en contacto el producto con un líquido que contenga azufre. Un líquido de este tipo puede ser la forma líquida de un componente de azufre. Puede tratarse también de una solución de un compuesto de azufre. En el caso del azufre elemental, es posible incorporar el azufre en el catalizador por fusión o sublimación. Es asimismo posible sulfurar el producto en la fase gaseosa poniéndolo en contacto con un gas que contenga azufre como H₂S. Finalmente, es también posible sulfurar el catalizador poniéndolo en contacto con una alimentación hidrocarbonada que contenga azufre, v.g., una alimentación hidrocarbonada que se ha impurificado con un compuesto que contiene azufre tal como disulfuro de dimetilo (DMDS). Dependiendo del método utilizado, la sulfuración, es decir, la puesta en contacto del catalizador con un compuesto que contiene azufre, puede llevarse a cabo *in situ* y/o *ex situ*. La puesta en contacto del producto con un componente gaseoso de azufre tal como H₂S puede realizarse *ex situ* o *in situ*. La puesta en contacto del producto con una alimentación hidrocarbonada que contenga azufre se realiza preferiblemente *in situ*. La puesta en contacto del catalizador con azufre elemental o con un compuesto de azufre líquido o disuelto como se ha descrito arriba se realizará por regla general *ex situ*. En este caso, puede ser deseable, sin embargo, someter el material que contiene azufre a un paso de activación con hidrógeno como se ha descrito arriba. La activación con hidrógeno puede llevarse a cabo *ex situ* o *in situ*. Debe indicarse que en el contexto de la presente memoria descriptiva la indicación *in situ* se refiere a un proceso llevado a cabo en la unidad en la cual se utilizará eventualmente el catalizador en el hidroprocesamiento de alimentaciones hidrocarbonadas. Inversamente, *ex situ* se refiere a un proceso no realizado en dicha unidad.

Dos realizaciones preferidas para preparar catalizadores metálicos en masa adecuados para uso en el presente proceso se ilustrarán a continuación.

40 Una primera realización es un proceso que comprende los pasos sucesivos de combinar los componentes metálicos en un líquido prótico, conformar la composición resultante, v.g., por secado mediante pulverización o extrusión, calcinar opcionalmente la composición resultante, y combinar el producto resultante con un compuesto que contenga azufre. Una versión más preferida de esta realización comprende los pasos de combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos en un líquido prótico, aislar el producto de reacción, conformar la composición resultante, v.g. por secado mediante pulverización o extrusión, calcinar la composición resultante, y sulfurar el material resultante.

50 La puesta en contacto de la corriente de alimentación hidrocarbonada con los catalizadores de hidroprocesamiento arriba descritos produce un producto de reacción que comprende al menos un producto vapor y un producto líquido. El producto vapor comprende típicamente productos de reacción gaseosos tales como H₂S. El producto líquido es típicamente el producto deseado del proceso de hidroprocesamiento seleccionado por el experto. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, las condiciones de hidroprocesamiento eficaces son condiciones eficaces de hidrotratamiento. Las condiciones eficaces de hidrotratamiento se seleccionan de modo que sean eficaces para eliminar al menos una porción de los contaminantes de nitrógeno y contaminantes de azufre combinado orgánicamente, e hidrogenar al menos una porción de dichos compuestos aromáticos en la corriente de alimentación hidrocarbonada. Así pues, se produce al menos un producto líquido que tiene una concentración menor de aromáticos y contaminantes de nitrógeno y de azufre combinado orgánicamente, que la corriente de alimentación hidrocarbonada.

60 En una realización de la presente invención, el producto vapor y el producto líquido se separan, y se recupera el producto líquido. El método de separación del producto vapor y el producto líquido no es crítico para la presente invención, y puede realizarse por medios cualesquiera que se sepa son eficaces para la separación de productos de reacción gaseosos líquidos. Por ejemplo, puede utilizarse una torre de eliminación de materias volátiles o zona de reacción para separar el producto vapor del producto líquido. Si las soluciones de hidroprocesamiento eficaces son condiciones de hidrotratamiento, el producto líquido recuperado tendrá una concentración de azufre siempre menor que la de la corriente de alimentación hidrocarbonada, y preferiblemente tendrá un nivel de azufre suficientemente bajo para satisfacer los requisitos de las disposiciones impuestas en el momento de la producción.

65 La descripción anterior está dirigida a varias realizaciones de la presente invención. Los expertos en la técnica reconocerán que podrían idearse otras realizaciones que son igualmente eficaces para la realización de la invención.

ES 2 320 245 T3

Los ejemplos que siguen ilustrarán la presente invención, pero debe entenderse que no limitan la misma en modo alguno.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Preparación de un catalizador que contiene molibdeno, vanadio, y níquel

10 Se preparó una composición catalítica como sigue. 78 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 31 gramos de MoO_3 y 21 gramos de pentóxido de vanadio se combinaron en un medio acuoso. El lodo se envejeció durante una noche a 90°C bajo agitación. La suspensión resultante se filtró y la torta de filtración húmeda se mezcló. Durante la mezcladura, la temperatura se incrementó en cierto grado para reducir el contenido de agua de la mezcla a fin de obtener una mezcla extruible. La mezcla se extruyó luego, y los extrudatos se secaron a 120°C y se calcinaron a 300°C . El material
15 resultante contenía 27,3% en peso de molibdeno, calculado como trióxido, 20,4% en peso de vanadio, calculado como pentóxido de vanadio, y 52,2% en peso de níquel, calculado como óxido. La relación molar Mo:V:Ni en el producto final era 0,27:0,33:1.

20 Ejemplo 2

Preparación de un catalizador que contiene wolframio, vanadio, y níquel

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

30 Ejemplo 3

Preparación de un catalizador que contiene molibdeno, niobio y níquel

35 Se preparó una composición catalítica a partir de 72 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 32 gramos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y 29 gramos de trióxido de molibdeno de una manera análoga a la descrita anteriormente en el Ejemplo 1. El material resultante contenía 29,8% en peso de molibdeno, calculado como trióxido, 26,0% en peso de niobio, calculado como pentóxido de niobio, y 45% en peso de níquel, calculado como óxido. La relación molar Mo:Nb:Ni en el producto final era 0,34:0,33:1.

40

Ejemplo 4

Preparación de un catalizador que contiene wolframio, niobio y níquel

45

Se preparó una composición catalítica a partir de 61 gramos de hidroxí-carbonato de níquel, 27 gramos de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y 42 gramos de ácido wolfrámico de una manera análoga a la descrita anteriormente en el Ejemplo 1. El material resultante contenía 39,5% en peso de wolframio, calculado como trióxido, 22,6% en peso de niobio, calculado como pentóxido de niobio, y 38,7% en peso de níquel, calculado como óxido. La relación molar W:Nb:Ni en el producto final era 0,32:0,33:1.

50

Ejemplo 5

Ensayos

Los catalizadores anteriores se ensayaron en un reactor tubular de flujo ascendente. Cada tubo del reactor contenía 10 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC, y estratificado entre capas de partículas de SiC.

60

Antes de los ensayos, los catalizadores se presulfuraron por presulfuración en fase líquida utilizando la alimentación descrita más adelante que se había impurificado con disulfuro de dimetilo hasta un contenido total de azufre de 3,7% en peso. Los catalizadores presulfurados se ensayaron después en el hidrotreamiento de un material de alimentación diesel que tenía las propiedades siguientes:

65

ES 2 320 245 T3

	S (% p.)	1,2
	N (ppm en peso)	84
5	Aromáticos totales (% p.)	27,8
	Aromáticos polinucleares	11,7
10	(PNA) (% p.)	
	Monoaromáticos (% p.)	16,5
	Di-aromáticos (% p.)	10,8
15	Tri-aromáticos y superiores (% p.)	0,8

	Destilación	ASTM	D86
25	simulada:		
	Punto de ebullición inicial		184°C
30	5% vol.		218°C
	10% vol		231°C
35	30% vol		265°C
	50% vol.		287°C
40	70% vol.		310°C
	90% vol.		345°C
45	Punto de ebullición final		374°C

Los catalizadores se ensayaron en dos condiciones:

	Condición 1	Condición 2
50	Temperatura (°C)	330
	Presión (bar)	40
55	Relación H2 a 300	20
	aceite (Nl/l)	300
60	LHSV (1/h)	1,17
		0,88

65

ES 2 320 245 T3

Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla siguiente:

TABLA

	NiMoV Ejemplo 1	NiWV Ejemplo 2	NiMoNb Ejemplo 3	NiVNb Ejemplo 4
<u>Condición 1</u>				
S en el producto (ppm)	27	31	19	26
N en el producto (ppm)	1,7	1,2	1,7	1,8
Aromáticos totales (% p.)	20,0	18,7	16,9	14,8
Aromáticos polinucleares (% p.)	0,9	1,0	0,4	0,7
Mono-aromáticos (% p.)	19,1	17,7	16,5	14,1
Di-aromáticos (% p.)	0,9	1,0	0,4	0,6
Tri-aromáticos y superiores (% p.)	0	0	0	0,1
<u>Condición 2</u>				
S en el producto (ppm)	563	424	72	72
N en el producto (ppm)	17,1	16,5	2,0	4,7
Aromáticos totales (% p.)	26,6	26,4	25,4	24,9
Aromáticos polinucleares (% p.)	4,2	4,3	2,1	4,0
Mono-aromáticos (% p.)	22,4	22,1	23,3	20,9
Di-aromáticos (% p.)	4,0	4,1	2,0	3,6
Tri-aromáticos y superiores (% p.)	0,2	0,2	0,1	0,4

Los resultados anteriores demuestran que los catalizadores utilizados en la presente invención proporcionan un proceso que es muy activo en la eliminación de azufre y nitrógeno. Adicionalmente, la disminución en aromáticos polinucleares y diaromáticos es particularmente notable.

ES 2 320 245 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para producir productos líquidos a partir de una corriente de alimentación hidrocarbonada que comprende:
- 10 a) poner en contacto una corriente de alimentación hidrocarbonada de intervalo de ebullición que contiene compuestos aromáticos, nitrógeno y contaminantes de azufre combinados orgánicamente en una etapa de reacción con un catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa en presencia de un gas de tratamiento que contiene hidrógeno, produciéndose con ello un producto de reacción que comprende al menos un producto vapor y un producto líquido, en donde dicha corriente de alimentación hidrocarbonada se pone en contacto con dicho catalizador de metal en masa en condiciones eficaces de hidroprocesamiento y dicho catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa comprende:
- 15 i) un componente metálico del Grupo VIB seleccionado de molibdeno, wolframio, y mezclas de los mismos;
- 20 ii) un componente metálico del Grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo y mezclas de los mismos; y
- 25 iii) un componente metálico del Grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro y mezclas de los mismos, en donde los componentes metálicos (calculados como óxidos) constituyen al menos el 50% en peso del catalizador, en donde la relación molar entre los componentes metálicos expresada por la fórmula (Grupo VIB + Grupo V):(Grupo VIII) está comprendida entre 0,35:1 y 2:1; y
- 30 iv) azufre, presente en su totalidad o en parte en la forma de sulfuros de los componentes metálicos y/o compuestos de azufre no combinados con los componentes metálicos.
- 35 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicha corriente de alimentación hidrocarbonada tiene un intervalo de punto de ebullición a la presión atmosférica de 40°C a 1000°C, y en el cual dicha etapa de reacción comprende uno o más reactores o zonas de reacción cada uno de los cuales comprende uno o más lechos catalíticos seleccionados del grupo constituido por lechos fluidizados, lechos en pseudo-ebullición, lechos de lodo, lechos fijos, y lechos móviles, en donde cada uno de dichos uno o más lechos de catalizador contiene un catalizador adecuado para la zona de reacción en la cual está localizado el lecho catalítico.
- 40 3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicha etapa de reacción comprende uno o más lechos de catalizador fijos, y en el cual dicho proceso comprende adicionalmente refrigeración entre los uno o más lechos catalíticos, los reactores, y/o las zonas de reacción en dicha etapa de reacción.
- 45 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho hidroprocesamiento se selecciona de al menos uno de hidroconversión, hidrocrackeo, hidrot ratamiento, hidrogenación, hidroisomerización, desparafinado catalítico, desmetalación, apertura de anillos, y mezclas de los mismos.
- 50 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa tiene una relación de la cantidad molar total de metal del Grupo VIB y metales del Grupo V y la cantidad molar de metal del Grupo VIII, expresada por la fórmula (Grupo VIB + Grupo V):(Grupo VIII) que va desde al menos 0,6:1 hasta como máximo 1,5:1.
- 55 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la suma de los porcentajes en peso de los metales del Grupo VIB, Grupo V y Grupo VIII, calculados como óxidos, está comprendida entre 70% en peso y 90% en peso del catalizador, basada en el peso del catalizador.
- 60 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la cantidad de vanadio y/o niobio comprende desde al menos 50% molar hasta sustancialmente la totalidad del metal del Grupo V del catalizador.
- 65 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual cantidad de cobalto y níquel comprende desde al menos 50% molar hasta sustancialmente la totalidad del metal del Grupo VIII del catalizador.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual sustancialmente la totalidad del metal del Grupo VIII es níquel.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa se forma por un proceso que comprende combinar secuencial o simultáneamente: dicho componente metálico del Grupo VIB seleccionado de molibdeno, wolframio, y mezclas de los mismos; dicho componente metálico del Grupo V seleccionado de vanadio, niobio, tántalo y mezclas de los mismos; dicho componente metálico del Grupo VIII seleccionado de níquel, cobalto, hierro o mezclas de los mismos; y un compuesto de azufre.

ES 2 320 245 T3

11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho proceso de formación del catalizador implica combinar, en un primer paso, dicho componente metálico de Grupo VIB, dicho componente metálico del Grupo V y dicho componente metálico del Grupo VIII para formar un producto estable en presencia de oxígeno y, en un segundo paso, combinar el producto resultante estable en presencia de oxígeno con un compuesto de azufre en condiciones en las cuales al menos parte de los componentes metálicos del catalizador de hidroprocesamiento de metal en masa se convierten en sus sulfuros respectivos.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho proceso comprende adicionalmente:

- b) separar dicho producto vapor de dicho producto líquido; y
- c) recuperar dicho producto líquido, en donde dicho producto líquido tiene una concentración de azufre, nitrógeno, y aromáticos menor que dicha corriente de alimentación hidrocarbonada.

13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas condiciones eficaces de hidroprocesamiento se seleccionan del tal manera que al menos una porción de dichos contaminantes de nitrógeno y azufre combinado orgánicamente se eliminan de dicha corriente de alimentación hidrocarbonada y al menos una porción de dichos compuestos aromáticos se hidrogenan.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dichas condiciones de hidrotatamiento eficaces comprenden temperaturas que van desde 150°C a 425°C, velocidades espaciales horarias en peso que van desde 0,1 a 20 h⁻¹, y presiones que van desde 4 a 70 atmósferas (4,05 a 70,93 bar).

15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el contenido de nitrógeno de dicha corriente de alimentación hidrocarbonada es 50 a 1000 ppm en peso de nitrógeno, el contenido de azufre de la corriente de alimentación hidrocarbonada está comprendido entre 50 ppm en peso y 7.000 ppm en peso, y el contenido de aromáticos está comprendido entre 0,05% en peso y 2,5% en peso, basados todos ellos en el peso de la corriente de alimentación hidrocarbonada.

16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicha corriente de alimentación hidrocarbonada se selecciona de gasóleos de vacío; destilados que incluyen nafta, combustibles diesel, queroseno y combustibles para turborreactores; gasóleos pesados, corrientes de refinado y aceites lubricantes.