

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 724**

51 Int. Cl.:
B01J 37/20 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01936192 .2**
96 Fecha de presentación: **05.04.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1272272**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Proceso para sulfurar un catalizador que contiene aditivo**

30 Prioridad:
11.04.2000 EP 00400992
26.04.2000 US 199766 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
ALBEMARLE NETHERLANDS B.V.
BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10
3818 LH AMERSFOORT, NL y
EURECAT EUROPÉENNE DE RETRAITEMENT DE
CATALYSATEUR S.A.

72 Inventor/es:
EIJSBOUTS, Sonja;
PLANTENGA, Frans, Lodewijk;
DUFRESNE, Pierre;
LABRUYERE, Franck y
GERRITSEN, Leendert Arie

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

ES 2 377 724 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 sulfurar un catalizador que contiene aditivo

La presente invención se refiere a un proceso para sulfurar catalizadores que contienen aditivos orgánicos, en particular catalizadores de hidrotratamiento que contienen aditivos orgánicos.

- 5 Los catalizadores de hidrotratamiento comprenden componentes metálicos de hidrogenación, generalmente un componente metálico del Grupo VI tal como molibdeno y/o tungsteno y un componente metálico del Grupo VIII, tal como níquel y/o cobalto generalmente en un vehículo oxidico.

10 Los catalizadores de hidrotratamiento que contienen aditivos orgánicos se conocen en la técnica. Por ejemplo, la solicitud de patente Europea 0 601 722 describe catalizadores de hidrotratamiento que comprenden un soporte de gamma-alúmina impregnado con un componente metálico del Grupo VIB, un componente metálico del Grupo VIII y un aditivo orgánico que es al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos que comprende al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono y los (poli)éteres de estos compuestos.

15 La solicitud de patente Japonesa 04-166231 describe un catalizador de hidrotratamiento preparado por un proceso en el que un soporte se impregna con una disolución de impregnación que comprende un componente metálico del Grupo VIB, un componente metálico del Grupo VIII y, opcionalmente, un componente de fósforo. El soporte se seca a una temperatura inferior a 200°C, se pone en contacto con un poliol y se seca de nuevo a una temperatura inferior a 200°C. La solicitud de patente Japonesa 04-166233 describe un catalizador que contiene ácido alcoxicarboxílico preparado sustancialmente por el mismo proceso.

20 La solicitud de patente Japonesa 06-339635 describe un catalizador de hidrotratamiento preparado por un proceso en el que un soporte se impregna con una disolución de impregnación que comprende un ácido orgánico, componentes metálicos de hidrogenación del Grupo VIB y Grupo VIII y, preferiblemente, un componente de fósforo. El soporte impregnado se seca a una temperatura inferior a 200°C. El soporte impregnado seco se pone en contacto con un ácido orgánico o poliol, después de lo cual el soporte así tratado se seca a una temperatura inferior a 200°C.

25 La solicitud de patente Japonesa 06-210182 describe un catalizador que contiene aditivos basado en un soporte de boria-alúmina que comprende 3-15% en peso de boria.

La solicitud de patente Europea no prepublicada No. 99201051.2 en nombre de Akzo Nobel presentada el 8 de abril, 1999, describe un catalizador que contiene un compuesto orgánico que comprende N y carbonilo.

30 La publicación de patente Europea no prepublicada EP0993868 describe un proceso para la pre-sulfuración ex situ de un catalizador para la hidroconversión de hidrocarburos que comprenden al menos un elemento del grupo VIII o grupo VI en un soporte, en el que el catalizador se pone en contacto con un compuesto hidrocarburo seguido de sulfurización con una mezcla gaseosa de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

Todos los catalizadores que contienen aditivos de las referencias anteriores muestran una actividad incrementada en el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos comparado con catalizadores comparables que no contienen un aditivo orgánico.

35 Antes de usarse, los componentes metálicos de hidrogenación presentes en los catalizadores de hidrotratamiento, incluyendo los catalizadores que contienen aditivos de las referencias anteriores, se convertirán generalmente en sus sulfuros. Este proceso se indica convencionalmente como sulfuración o presulfuración. Se realiza generalmente antes de usar el catalizador en hidrotratamiento para asegurar un rendimiento estable del reactor.

40 Las referencias mencionadas anteriormente indican que los catalizadores descritos en ellas pueden sulfurarse adecuadamente en el reactor de hidrotratamiento poniéndolos en contacto en la fase líquida con una alimentación de hidrocarburos que contiene azufre en presencia de hidrógeno. Ésta puede ser bien una alimentación a la que se ha añadido (alimentación adicionada) un componente de azufre, por ejemplo, dimetildisulfuro o, si el contenido de azufre de la alimentación que se va a hidrotatar es suficientemente alto, la alimentación en sí misma.

45 Sin embargo, no todas las unidades de hidrotratamiento son adecuadas para dichos procedimientos líquidos de sulfuración *in situ*. Algunas unidades de hidrotratamiento usan un proceso de sulfuración en fase de gas, convencionalmente con H₂S y H₂ o con H₂ y un compuesto que se descompone en H₂S, tal como DMDS.

50 Además, las autoridades requieren que en algunas unidades de hidrotratamiento se lleve a cabo un ensayo de presión como parte de su procedimiento de puesta en marcha. Este ensayo de presión se lleva a cabo generalmente en presencia de hidrógeno a una presión superior a la presión de operación y a una temperatura superior a 100°C en ausencia de líquido.

Se ha encontrado que cuando el catalizador que contiene aditivos se somete a un procedimiento de puesta en marcha en fase de gas o un procedimiento de puesta en marcha que incluye un ensayo de presión, la actividad del catalizador no es buena.

5 Existe, por lo tanto, una necesidad de un proceso para sulfurar catalizadores que contienen aditivos que posibilite obtener catalizadores adecuados para unidades en las que no se puede llevar a cabo la sulfuración en la fase líquida o para las que se requiere llevar a cabo un ensayo de presión como se ha descrito anteriormente.

10 Ahora se ha encontrado que pueden obtenerse catalizadores sulfurados con una alta actividad mediante un proceso de sulfuración en fase de gas en el que una composición de catalizador que comprende al menos un componente metálico de hidrogenación del Grupo VI y/o Grupo VIII de la Tabla Periódica y un aditivo orgánico según la reivindicación 1 se pone en contacto en primer lugar con un líquido orgánico, seguido de poner en contacto el catalizador con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre en la fase gaseosa, en el que menos de 40% del azufre presente en el catalizador sulfurado se añade con el líquido orgánico.

El proceso de sulfuración

15 En el proceso según la invención, el catalizador que contiene aditivos orgánicos se pone en contacto en primer lugar con un líquido orgánico. El líquido orgánico es una fracción de petróleo que tiene un intervalo de ebullición de 100-550^oC, preferiblemente 150-500^oC. Por su naturaleza, las fracciones de petróleo comprenden menos de 12% en peso de oxígeno. Pueden preferirse las fracciones de petróleo que comprenden menos de 8% en peso de oxígeno, preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, específicamente menos de 0,5% en peso de oxígeno. Aunque el contenido de olefina del líquido orgánico no es crítico para el proceso según la invención, 20 pueden preferirse las fracciones de petróleo con un número de yodos de 50 o menos, específicamente 30 o menos.

25 Los ejemplos de fracciones de petróleo adecuadas incluyen fracciones que comprenden aceites pesados, fracciones de aceite lubricante como aceite lubricante mineral (360^oC < BP < 500^oC), aceites de gas atmosférico, aceites de gas de vacío, aceites de gas de destilación directa (250^oC < BP < 350^oC), aguarrás mineral (180^oC < BP < 220^oC), destilados medios como diesel, combustible pesado y aceite para calefacción, naftas y gasolina. Se usa preferiblemente aceite blanco, aguarrás mineral, gasolina, diesel, aceite de gas o aceite lubricante mineral.

30 El líquido orgánico asegura que el catalizador sea capaz de aguantar las condiciones que prevalecen durante la etapa real de sulfuración, esto es, durante el contacto del catalizador con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre, o durante el ensayo de presión. No se pretende particularmente que el líquido orgánico proporcione el azufre al catalizador. Sin embargo, los cortes de petróleo tales como aceite de gas o diesel a veces pueden contener azufre. Generalmente, el líquido orgánico contendrá menos de 10% en peso de azufre, preferiblemente menos de 5% en peso. La cantidad de azufre añadida con el líquido orgánico será menos de 40%, preferiblemente menos de 35% de la cantidad total de azufre añadida al catalizador con el líquido orgánico y vía el compuesto que contiene azufre aplicado en la fase gaseosa, más preferiblemente menos de 25%, incluso más preferiblemente menos de 15%.

35 La cantidad de líquido orgánico es generalmente 20-500% del volumen de poro del catalizador que puede llenarse con el líquido en cuestión bajo las condiciones de aplicación del líquido. El volumen de poro puede determinarse fácilmente añadiendo lentamente líquido bajo dichas condiciones a una determinada cantidad de catalizador en un matraz cerrado mientras se agita y determinando por inspección visual cuándo deja de adsorberse el líquido. Otro método es añadir líquido en exceso y eliminar el exceso del catalizador, por ejemplo, por centrifugación. El experto en la técnica de impregnación a volumen de poro está familiarizado con estos procedimientos. Para obtener el efecto deseado y evitar 40 pérdida de material se prefiere una cantidad de 50-200%, más en particular 50-125%. Evidentemente, si está presente líquido en exceso éste puede eliminarse fácilmente, por ejemplo, secando el catalizador.

45 La manera en la que el catalizador se pone en contacto con el líquido orgánico no es crítica para la invención siempre que se asegure que cada partícula de catalizador se pone en contacto con el líquido orgánico. Pueden aplicarse métodos de mezclado convencionales. El líquido orgánico generalmente se pone en contacto con las partículas del catalizador a una temperatura entre la temperatura ambiente y 200^oC. A veces pueden ser deseables temperaturas más altas porque disminuyen la viscosidad del líquido. El tiempo de contacto adecuado puede depender de si la operación se lleva a cabo *ex situ* o *in situ*. Para la operación *ex situ* la temperatura puede ser preferiblemente entre la temperatura ambiente y 75^oC. Para la operación *in situ* la temperatura puede ser preferiblemente entre 100 y 175^oC. El contacto del catalizador con el líquido orgánico se lleva a cabo en ausencia sustancial de hidrógeno.

50 Después de la incorporación de un líquido orgánico, el catalizador se pone en contacto en la fase gaseosa con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre.

El compuesto que contiene azufre es H₂S y/o un compuesto que se puede descomponer en sulfuro de hidrógeno bajo las condiciones que prevalecen durante el contacto del catalizador con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre.

Los ejemplos de componentes adecuados que se pueden descomponer en H_2S son mercaptanos, CS_2 , tiofenos, sulfuro de dimetilo (DMS), disulfuro de dimetilo (DMDS) y gases de refinería adecuados que contienen S y varios polisulfuros. Se prefiere el uso de H_2S solo. El experto en la técnica sabe cómo seleccionar un compuesto de azufre que se descompondrá bajo las condiciones aplicadas.

- 5 La cantidad total del compuesto que contiene azufre que se incorpora en el catalizador en el proceso según la invención se selecciona generalmente para corresponder a 50-500%, preferiblemente 70-200%, más preferiblemente 80-150% de la cantidad estequiométrica de azufre necesaria para convertir los metales de hidrogenación en Co_9S_8 , MoS_2 , WS_2 y Ni_3S_2 , respectivamente. Puede ser atractivo el reciclado del gas.

- 10 La concentración del compuesto que contiene azufre en la mezcla de H_2 y compuesto que contiene azufre se selecciona generalmente para ser entre 1 y 99% en peso, preferiblemente entre 10 y 80%, calculado como H_2S en el total de H_2S e hidrógeno. Por supuesto, las concentraciones más bajas de azufre en esta mezcla alargarán la duración de esta etapa del proceso o incrementarán la velocidad de espacio requerida.

- 15 El contacto en la fase gaseosa con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre puede hacerse en una etapa. En este caso, se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 150-500°C, preferiblemente 225-400°C. Más precisamente, cuando se indica una temperatura de sulfuración, por ejemplo, de 350°C, esto significa que el plató de la temperatura final está en 350°C. La temperatura del primer contacto entre el agente de sulfuración y el catalizador puede tener lugar preferiblemente a una temperatura menor, por ejemplo, entre la temperatura ambiente y 200°C.

- 20 Los catalizadores con una actividad más alta pueden obtenerse cuando el contacto en la fase gaseosa con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre se lleva a cabo en dos etapas, realizándose la primera etapa a una temperatura menor que la segunda etapa. En esta realización, la primera etapa se lleva a cabo generalmente a una temperatura final de 50-250°C, preferiblemente 100-225°C. La segunda etapa se lleva a cabo generalmente a una temperatura final de 150-500°C, preferiblemente 200-450°C, más preferiblemente 225-400°C. En esta realización de dos etapas, las mezclas gaseosas de H_2 y compuesto que contiene azufre aplicadas en las dos etapas pueden ser las mismas o diferentes. Si se desea, esta parte del proceso también puede llevarse a cabo en más de dos etapas, por ejemplo, en tres etapas o en un modo continuo, siempre que la primera etapa, o el comienzo de esta parte del proceso, se lleve a cabo a una temperatura menor que la de una etapa adicional, o de la parte posterior de esta parte del proceso.

- 25 La presión total durante el proceso según la invención, más en particular la presión en la fase gaseosa, no es crítica. Será generalmente entre la presión atmosférica y 300 bares, dependiendo de dónde se lleve a cabo el proceso. Si el proceso se lleva a cabo *ex situ*, la presión puede ser, por ejemplo, entre la presión atmosférica y 10 bares. Si el proceso se lleva a cabo *in situ*, la presión puede ser mucho mayor, por ejemplo, en el intervalo de 25 a 300 bares.

- 30 El contacto en la fase gaseosa con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre puede llevarse a cabo de cualquier manera adecuada, incluyendo en procesos de lecho fijo y procesos de lecho móvil. Como la etapa de sulfuración es exotérmica por naturaleza, es importante que la temperatura del catalizador esté bien controlada. Generalmente, dicho control es más fácil en un proceso de lecho móvil. En el contexto de la presente especificación, se pretende que un proceso de lecho móvil englobe todos los procesos en los que el catalizador se mueve respecto al reactor. Los ejemplos son procesos de lecho ebullente, procesos de lecho fluidizado y procesos que se llevan a cabo en un horno rotatorio. En el último, el contacto puede hacerse bien a favor de corriente o contracorriente, prefiriéndose la operación contracorriente.

- 35 Se indica que el compuesto que contiene S presente en la fase de gas no se refiere a productos de descomposición de los compuestos que contienen S, si existen, incorporados en ella con el líquido orgánico, sino que se refiere a compuestos que contienen S añadidos externamente al hidrógeno.

Las diferentes etapas del proceso según la invención pueden llevarse a cabo *ex situ* o *in situ*. En el contexto de la presente especificación, el término *in situ* significa en el reactor en el que el catalizador se aplicará eventualmente para efectuar el hidrot ratamiento. A la inversa, *ex situ* significa fuera de dicho reactor.

- 40 Por ejemplo, es posible efectuar el contacto con el líquido orgánico *ex situ* mientras que el contacto con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre se efectúa *in situ*, opcionalmente llevándose a cabo un ensayo de presión antes del contacto con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre. También es posible efectuar el proceso completo *ex situ*, o efectuar el proceso completo *in situ*. Generalmente, se prefiere llevar a cabo el proceso completo *ex situ* porque esto genera menos tiempo de inactividad para el reactor de hidrot ratamiento y simplifica la puesta en marcha del reactor.

- 45 Si el proceso según la invención se lleva a cabo *ex situ*, puede ser deseable pasivar el catalizador sulfurado preparado de esta manera, ya que los catalizadores sulfurados se calientan espontáneamente. La pasivación puede hacerse poniendo en contacto el catalizador sulfurado con un compuesto que contiene oxígeno bajo condiciones controladas. El uso de un gas que contiene oxígeno, tal como aire, es una realización muy conocida. Alternativamente, el catalizador

sulfurado puede pasivarse poniéndolo en contacto con un líquido orgánico, tal como diesel, aceite de gas, aguarrás mineral o aceite lubricante. Los procesos de pasivación son conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, EP-897 748 y NL 8900914, que describen el uso de hidrocarburos y V.M. Browne, S.P.A. Louwers y R. Prins, *Catalysis Today* volumen 10 número 3 p 345-52 (1991) y S.P.A. Louwers, M.W.J. Craje, C. Geantet, A.M. van der Kraan y R. Prins, *Journal of Catalysis* volumen 144 número 2 p. 579-96 (1993), describiendo los dos el uso de oxígeno.

El catalizador que contiene aditivos

En principio, el catalizador que contiene aditivos puede ser cualquier catalizador que comprenda un componente metálico de hidrogenación del Grupo VIB y/o un componente metálico de hidrogenación del Grupo VIII y un aditivo orgánico según la reivindicación 1, generalmente en un vehículo. Se prefieren los catalizadores que comprenden la combinación de un componente metálico de hidrogenación del Grupo VIB y un componente metálico de hidrogenación del Grupo VIII. Como reconocerá el experto en la técnica, los metales pueden estar presentes en cualquier forma. Cuando se incorporan en la composición del catalizador están frecuentemente en la forma de sus sales u óxidos. Después de la calcinación, se convierten parcialmente o totalmente en sus óxidos respectivos. Después de la sulfuración y durante el uso, los metales están presentes, al menos parcialmente, en la forma sulfurada.

Como metales del Grupo VIB pueden mencionarse molibdeno, tungsteno y cromo. Los metales del Grupo VIII incluyen níquel, cobalto y hierro. Los catalizadores que comprenden molibdeno y/o tungsteno como componente metálico del Grupo VIB y níquel y/o cobalto como componente metálico del Grupo VIII son los más comunes. El catalizador tiene habitualmente un contenido de metal en el intervalo de 0,1 a 50% en peso, calculado como óxidos en el peso seco del catalizador que no contiene el aditivo. El metal del Grupo VIB estará presente frecuentemente en una cantidad de 5-40% en peso, preferiblemente 15-30% en peso, calculado como trióxido. El metal del Grupo VIII estará presente frecuentemente en una cantidad de 1-10% en peso, preferiblemente 2-7% en peso, calculado como monóxido. El catalizador también puede contener otros componentes, tales como fósforo, halógenos y boro. Particularmente, puede preferirse la presencia de fósforo en una cantidad de 1-10% en peso, calculada como P_2O_5 .

El vehículo del catalizador que está presente generalmente puede comprender los óxidos convencionales, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersada en ella, alúmina recubierta con sílice, magnesia, circonio, boria y titanía, así como mezclas de estos óxidos. Como norma, se da preferencia al vehículo que comprende alúmina, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersada en ella o alúmina recubierta con sílice. Se da especial preferencia al vehículo que consiste esencialmente en alúmina o alúmina que contiene hasta 25% en peso de otros componentes, preferiblemente sílice. Dentro de este grupo, se prefiere un vehículo que comprende una alúmina de transición, por ejemplo, una alúmina eta, theta o gamma, prefiriéndose especialmente un vehículo gamma-alúmina. Adicionalmente, aunque actualmente es menos preferido, el catalizador puede contener 0-60% en peso de zeolita.

El volumen de poro del catalizador (medido mediante adsorción de N_2) está generalmente en el intervalo de 0,25 a 1 ml/g. El área superficial específica estará generalmente en el intervalo de 50 a 400 m^2/g (medida usando el método BET). Generalmente, el catalizador tendrá un diámetro de poro medio en el intervalo de 7-20 nm, según se determina por adsorción de N_2 . Las figuras proporcionadas anteriormente para la distribución del tamaño de poro y el área superficial se determinan después de la calcinación del catalizador a 500°C durante una hora.

El catalizador está adecuadamente en la forma de esferas, gránulos, lechos o extrusados. Los ejemplos de tipos de extrusados adecuados se han descrito en la bibliografía (véase, int. al., US 4.028.227). Son muy adecuadas las partículas cilíndricas (que pueden o no ser huecas) así como partículas polilobuladas simétricas y asimétricas (2, 3 ó 4 lóbulos).

El aditivo presente en el catalizador puede ser cualquier aditivo orgánico según la reivindicación 1. Los compuestos preferidos incluyen aquellos seleccionados del grupo de compuestos que comprende al menos dos átomos de oxígeno y 2-20 átomos de carbono, preferiblemente 2-10 átomos de carbono y los compuestos desarrollados a partir de estos compuestos. Preferiblemente, los compuestos orgánicos están sustancialmente saturados, como se pone de manifiesto por un número de yodos menor de 20. Se prefieren los compuestos orgánicos seleccionados del grupo de compuestos que comprende al menos dos restos que contienen oxígeno, tales como un resto carboxilo, carbonilo o hidroxilo y 2-10 átomos de carbono y los compuestos desarrollados a partir de estos compuestos. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido málico, butanodiol, aldehído pirúvico, aldehído glicólico y acetaldol. En este momento, se da preferencia a un aditivo que se selecciona del grupo de compuestos que comprende al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula y los (poli)éteres de estos compuestos. Los compuestos adecuados de este grupo incluyen alcoholes alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, etc. Los éteres de estos compuestos incluyen dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tributilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapentilenglicol. Este rango puede extrapolarse para incluir poliéteres como polietilenglicol. Otros éteres que son adecuados para usarse en la presente invención incluyen éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol,

éter monopropílico de dietilenglicol y éter monobutílico de dietilenglicol. De éstos, se prefieren etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular entre 200 y 600.

Otro grupo de compuestos que comprende al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula son los sacáridos. Los sacáridos preferidos incluyen monosacáridos tales como glucosa y fructosa. Los éteres de éstos incluyen disacáridos tales como lactosa, maltosa y sacarosa. Los poliéteres de estos compuestos incluyen los polisacáridos.

Un grupo adicional de aditivos son aquellos compuestos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno unido covalentemente y al menos un resto carbonilo. Los ejemplos incluyen ácidos aminopolicarboxílicos, tales como ácido nitrilo-triacético y ácido dietilén-triamino-pentaacético. En este caso, el compuesto orgánico comprende preferiblemente al menos dos átomos de nitrógeno y preferiblemente al menos dos restos carbonilo. Se prefiere además que al menos un resto carbonilo esté presente en un grupo carboxilo. Se prefiere además que al menos un átomo de nitrógeno esté unido covalentemente al menos a dos átomos de carbono. Un compuesto orgánico preferido es un compuesto que cumple con la fórmula (I)



en la que R1, R2, R1' y R2' se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno y alilo con hasta 10 átomos de carbono sustituidos opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de carbonilo, carboxilo, éster, éter, amino o amido. R3 es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono que puede estar interrumpido con -O- o -NR4-. R4 se selecciona del mismo grupo que el indicado anteriormente para R1. El grupo alqueno R3 puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados de carbonilo, carboxilo, éster, éter, amino o amido. Como se ha mostrado anteriormente, es esencial que el compuesto orgánico de fórmula (I) comprenda al menos un resto carbonilo.

Preferiblemente, al menos dos de R1, R2, R1' y R2' tienen la fórmula - R5 - COOX, en la que R5 es un grupo alqueno que tiene 1-4 átomos de carbono y X es hidrógeno u otro catión, tal como un catión amonio, sodio, potasio y/o litio. Si X es un catión multivalente, un X puede adherirse a dos o más grupos - R5 - COO. Los ejemplos típicos de dicho compuesto son ácido etilendiamino(tetra)acético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido dietilendiaminopentaacético.

Como aditivo puede usarse un único compuesto así como una combinación de compuestos.

La cantidad de aditivo presente en el catalizador que contiene aditivos depende de la situación específica. Se ha encontrado que la cantidad apropiada de aditivo se encuentra generalmente en el intervalo de 0,01-2,5 moles de aditivo por mol de metales de hidrogenación presentes en el catalizador. Si la cantidad de aditivo añadida es demasiado baja, no se obtendrá el efecto ventajoso asociado con su presencia. Por otra parte, la presencia de una cantidad excepcionalmente alta de aditivo no mejorará su efecto.

La manera en la que el aditivo se incorpora en la composición del catalizador no es crítica para el proceso según la invención. El aditivo puede incorporarse en la composición del catalizador antes de, posteriormente a o simultáneamente con la incorporación de los componentes metálicos de hidrogenación.

Por ejemplo, el aditivo puede incorporarse en la composición del catalizador antes de los componentes metálicos de hidrogenación añadiéndose al vehículo antes de que se añadan los componentes metálicos de hidrogenación. Esto puede hacerse mezclando el aditivo con el material del vehículo antes de que tome forma o impregnando el material del vehículo con forma con el aditivo.

Alternativamente, el aditivo puede incorporarse en la composición del catalizador simultáneamente con los componentes metálicos de hidrogenación. Esto puede hacerse, por ejemplo, mezclando el aditivo y los componentes metálicos de hidrogenación con el material del vehículo antes de dar forma o impregnando el vehículo con una disolución de impregnación que comprende los componentes metálicos de hidrogenación y el aditivo, seguido de secado bajo condiciones tales que al menos parte del aditivo se mantenga en el catalizador. Este último método se describe en EP 601 722.

También es posible incorporar el aditivo en la composición del catalizador posteriormente a los componentes metálicos de hidrogenación. Esto puede hacerse, por ejemplo, incorporando en primer lugar los componentes metálicos de hidrogenación en la composición del catalizador, por ejemplo, mezclándolos con el material del vehículo o impregnando el vehículo con ellos, seguido opcionalmente de secado y/o calcinación, e incorporando posteriormente el aditivo, por ejemplo, por impregnación. El método con calcinación intermedia se describe en WO 96/41848. Actualmente, los catalizadores que contienen aditivos preparados por los procesos descritos en EP 0601 722 y WO 96/41848 se consideran preferidos como fuente para el catalizador basado en aditivo que se va a sulfurar en el proceso según la invención.

Dependiendo de la naturaleza del aditivo y de la manera en la que se incorpora en la composición del catalizador, el aditivo puede usarse en forma sólida, en forma líquida o disuelto en un disolvente adecuado. Puede preferirse que el aditivo se incorpore en el catalizador disuelto en agua.

Uso del catalizador sulfurado preparado según la invención

- 5 El catalizador sulfurado por el proceso según la invención puede usarse en el hidrot ratamiento de alimentaciones de hidrocarburos. El hidrot ratamiento tiene lugar generalmente bajo condiciones convencionales de hidrot ratamiento, tales como temperaturas en el intervalo de 250-450°C, presiones en el intervalo de 5-250 bares, velocidades de espacio en el intervalo de 0,1-10 h⁻¹ y relaciones H₂/aceite en el intervalo de 50-2.000 NI/l. Los ejemplos de alimentaciones adecuadas incluyen destilados medios, queroseno, nafta, aceites de gas de vacío, aceites de gas pesado y residuos.
- 10 Preferiblemente, la alimentación de hidrocarburo contiene al menos 0,2% en peso de azufre, calculado como azufre atómico S. Los ejemplos de reacciones adecuadas de hidrot ratamiento son hidrot desulfurización (profunda), hidrot desnitrogenación, hidrot desaromatización e hidrot desmetalización. Se prefieren la hidrot desulfurización (profunda), hidrot desnitrogenación e hidrot desaromatización.

- 15 El catalizador que se sulfura por el proceso según la invención puede aplicarse bien en un reactor que se pone en marcha en la fase de gas o en un reactor que se pone en marcha en la fase de líquido, opcionalmente en presencia de alimentación adicionada opcional.

Ejemplo 1

Material de partida

- 20 Un catalizador convencional de hidrot ratamiento que contiene 26% en peso de molibdeno, calculado como trióxido, 4,7% en peso de níquel, calculado como óxido y 6,7% en peso de fósforo, calculado como P₂O₅, en un vehículo de gamma-alúmina se impregnó por impregnación a volumen de poro con una disolución de dietilenglicol en agua, que contiene 0,44 moles de dietilenglicol por mol del total de molibdeno y níquel. Después, el catalizador se seca por rotación con aire caliente hasta una temperatura del producto de 130°C.

Procedimiento de presulfuración comparativo

- 25 El catalizador que contiene aditivo de partida (10 ml) se sulfuró en la fase de gas a presión atmosférica usando una mezcla de 10% en vol. de H₂S en H₂ (flujo = 5l/h) en una etapa. La temperatura se incrementó a razón de 0,5°C por minuto hasta 300°C (= 10 h) y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas.

Presulfuración en una etapa según la invención

- 30 El catalizador que contiene aditivo de partida se impregnó a volumen de poro con SRGO (aceite de gas de destilación directa) en una cantidad correspondiente a 0,18 g de SRGO por gramo de catalizador. Este catalizador Ni-Mo-P/γ-Al₂O₃ impregnado con SRGO que contiene aditivo (10 ml) se sulfuró en la fase de gas en una etapa de la misma manera que se ha descrito anteriormente.

Presulfuración en dos etapas según la invención

- 35 El catalizador que contiene aditivo de partida se impregnó a volumen de poro con SRGO (aceite de gas de destilación directa) en una cantidad correspondiente a 0,18 g de SRGO por gramo de catalizador. Este catalizador Ni-Mo-P/γ-Al₂O₃ impregnado con SRGO que contiene aditivo (10 ml) se sulfuró en la fase de gas a presión atmosférica usando una mezcla de 10% en vol. de H₂S en H₂ (flujo = 5l/h) en dos etapas. La temperatura se incrementó en primer lugar a razón de 0,5°C por minuto hasta 180°C y se mantuvo a 180°C durante 3 horas. Después, la temperatura se incrementó a razón de 0,5°C por minuto hasta 300°C y se mantuvo a 300°C durante 3 horas.

- 40 *Ensayo*

Los catalizadores se ensayaron en un reactor tubular de flujo ascendente usando un SRGO con las propiedades proporcionadas en la tabla 1. Las condiciones de la reacción se proporcionan en la tabla 2.

ES 2 377 724 T3

Tabla 1: propiedades de la carga de alimentación

Tipo de alimentación	Aceite de gas de destilación directa
Nitrógeno (ASTM D-4629) (ppmpeso)	115
Azufre (ASTM D-4294) (% en peso)	1,2
Densidad 15 ⁰ C (g/ml)	0,84
Dest. (⁰ C) (ASTM D 1160)	
IBP	121
5% en vol.	177
10% en vol.	203
30% en vol.	254
50% en vol.	292
70% en vol.	330
90% en vol.	386
95% en vol.	412
FBP	476

Tabla 2: Condiciones de la reacción

	1ª condición	2ª condición
Temperatura (⁰ C)	340	340
Presión (bares)	30	30
H ₂ /aceite (NI/l)	125	250
LHSV (h-1)	2,0	1,0

5 Se analizó el producto de aceite del reactor y se calcularon las actividades de volumen relativas de los catalizadores para hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización con la actividad del material de partida, activado usando el procedimiento de presulfuración comparativo, ajustada a 100. Los resultados se proporcionan en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3: resultados del ensayo

condición	Procedimiento de presulfuración comparativo		Procedimiento de presulfuración en una etapa según la invención		Procedimiento de presulfuración en dos etapas según la invención	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
RVA HDS	100	100	188	193	204	203
RVA HDN	100	100	119	117	125	121
RVA HAD	100	100	143	138	136	145

5 Esto muestra que el procedimiento de presulfuración en una etapa según la invención, que incluye una etapa de prehumectación del catalizador, muestra una actividad altamente mejorada si se compara con el procedimiento de presulfuración comparativo. La actividad obtenida después de un procedimiento de presulfuración en dos etapas, que está de acuerdo con una realización preferida de la invención, fue incluso mayor.

Ejemplo 2

10 Un catalizador convencional de hidrotratamiento que contiene 24% en peso de molibdeno, calculado como trióxido, 4% en peso de níquel, calculado como óxido y 7% en peso de fósforo, calculado como P₂O₅, en un vehículo de gamma-alúmina se impregnó por impregnación a volumen de poro con una disolución de ácido etilen diamino tetra-acético (EDTA) en agua, que contiene 0,11 moles de EDTA por mol del total de molibdeno y níquel. Después, el catalizador se secó por rotación con aire caliente hasta una temperatura del producto de 130°C.

El catalizador se presulfuró según la invención por prehumectación con SRGO seguido de presulfuración gaseosa en dos etapas de la misma manera que la descrita en el ejemplo 1. El catalizador se ensayó posteriormente según el proceso descrito en el ejemplo 1. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos.

15 Tabla 4

	Alimentación	Producto 1ª condición	Producto 2ª condición
Contenido de azufre	1,2% en peso	0,16% en peso	0,03% en peso
Contenido de nitrógeno	115 ppm	54 ppm	25 ppm
Contenido de aromáticos	28,4% en peso	26,9% en peso	25,8% en peso

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para sulfurar una composición de catalizador que contiene aditivos que comprende
 - proporcionar un catalizador que contiene aditivos que comprende
 - al menos un componente metálico de hidrogenación del Grupo VI y/o Grupo VIII de la Tabla Periódica, y
 - 5 ○ un aditivo orgánico seleccionado del grupo de:
 - compuestos que comprenden al menos dos átomos de oxígeno y 2-20 átomos de carbono,
 - compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula y los (poli-)éteres de estos compuestos,
 - 10 ▪ compuestos orgánicos que comprenden al menos dos átomos de nitrógeno y al menos dos restos carbonilo,
 - compuestos orgánicos que comprenden N y carbonilo,
 - ácido alcoxicarboxílico,
 - ácidos orgánicos y
 - polioles,
 - 15 ○ estando la cantidad de aditivo en el intervalo de 0,01-2,5 moles de aditivo por mol de metales de hidrogenación presentes en el catalizador,
 - poner en contacto dicha composición de catalizador que contiene aditivos con un líquido orgánico,
 - líquido orgánico que es una fracción de petróleo que tiene un intervalo de punto de ebullición de 100-550⁰C,
 - en ausencia sustancial de hidrógeno,
 - 20 • seguido de la puesta en contacto del catalizador con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre en la fase gaseosa, en el que menos de 40% del azufre presente en el catalizador sulfurado se añade con el líquido orgánico.
2. El proceso de la reivindicación 1 en el que el compuesto que contiene azufre aplicado en la fase gaseosa es H₂S.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el líquido orgánico es gasolina, agurrás mineral, diesel, aceite de gas, aceite lubricante mineral o aceite blanco.
- 25 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el contacto del catalizador con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre en la fase gaseosa tiene lugar en una etapa a una temperatura final de 150-500⁰C.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que el contacto del catalizador con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre en la fase gaseosa se lleva a cabo en dos etapas, realizándose la primera etapa a una temperatura final que es menor que la de la segunda etapa.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 5 en el que la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura final de 50-250⁰C y la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura final de 150-500⁰C.
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que tanto el contacto con el líquido orgánico como el contacto con hidrógeno y un compuesto que contiene azufre se llevan a cabo *ex situ*.
- 35 8. El proceso de la reivindicación 7 en el que el catalizador sulfurado *ex situ* se pasiva después del tratamiento con hidrógeno y el compuesto que contiene azufre.