

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 552**

51 Int. Cl.:
C10G 45/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01400329 .7**
96 Fecha de presentación: **09.02.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1130078**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2001**

54 Título: **Procedimiento de conversión de hidrocarburos sobre un catalizador con la acidez controlada**

30 Prioridad:
23.02.2000 FR 0002284

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.07.2012

73 Titular/es:
**INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 AVENUE DU BOIS PREAUU
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
**Harle, Virginie;
Kressmann, Stéphane;
Guibard, Isabelle;
Kasztelan, Slavik y
Morel, Frédéric**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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).

ES 2 385 552 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de conversión de hidrocarburos sobre un catalizador con la acidez controlada.

- 5 Se sabe que los catalizadores de conversión de hidrocarburo y particularmente de hidrotratamiento de residuos se desactivan por el depósito de metales como el sulfuro de vanadio y el sulfuro de níquel, y por el depósito de coque. Se sabe que el depósito de coque aumenta cuando la acidez del catalizador aumenta. El documento EP-A-0 743 351 describe un procedimiento de producción de aceites lubricantes. El documento EP-A-0 848 992 describe un catalizador que contiene boro y silicio y su uso en el hidrotratamiento de cargas hidrocarbonadas.
- 10 La solicitante ha descubierto de forma sorprendente que la utilización de catalizadores con la acidez controlada y el control del encadenamiento de los catalizadores, de manera a usar en segundo lugar el catalizador más ácido, conlleva resultados mucho mejores. La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento de conversión de hidrocarburos, por ejemplo de hidrotratamiento, y más particularmente de hidrodesulfuración de residuos previamente parcialmente desmetalizados que consiste en pasar un residuo parcialmente desmetalizado sobre al menos un catalizador con la acidez controlada. El objeto de la invención se describe en el texto de la reivindicación independiente 1. Otros aspectos de la invención se describen en los textos de las reivindicaciones dependientes dos a siete.
- 15 Los catalizadores utilizados se caracterizan por que su acidez se limita y/o por que la relación entre su rendimiento en una reacción de hidrogenación es muy superior a su rendimiento en una reacción de ensayo de acidez. En el caso en el que dos catalizadores con la acidez controlada pero diferente se utilicen en uno o varios reactores, se recomienda encadenarlos de la siguiente manera:
- 20
- si sólo uno de los dos catalizadores contiene cobalto, es preferible colocar éste antes que el segundo catalizador que no contiene cobalto,
 - si los dos o ninguno de los catalizadores contiene cobalto, es preferible utilizar en segundo lugar el catalizador más ácido y/o cuya relación de hidrogenación/acidez sea menor.
- 25 La acidez y el rendimiento de la hidrogenación se evalúan mediante un ensayo catalítico de una mezcla de moléculas modelo: la hidrogenación del tolueno y la isomerización del ciclohexano. De acuerdo con este ensayo descrito anteriormente y en estas condiciones de medición, el nivel de actividad de isomerización del ciclohexano deberá limitarse a 0,10 y la relación de actividad hidrogenante /actividad isomerizante deberá ser superior a 10.
- 30 El ensayo catalítico que permite controlar la acidez de los catalizadores se realiza de acuerdo con el siguiente protocolo:
- 35 Los catalizadores se sulfuran in situ dinámicamente en un reactor tubular con lecho fijo atravesado por una unidad piloto de tipo Catatest (fabricado por Vinci Technologies), circulando los fluidos de arriba abajo. Las mediciones de actividad hidrogenante e isomerizante se efectúan inmediatamente después de la sulfuración a presión sin que se vuelva a exponer al aire con la carga de hidrocarburos que sirvió para sulfurar los catalizadores.
- 40 La carga de sulfuración y de ensayo se compone de un 5,8 % de dimetil disulfuro (DMDs), un 20 % de tolueno y un 74,2 % de ciclohexano en peso. De esta manera se miden las actividades catalíticas estabilizadas de volúmenes iguales de catalizadores en la reacción de hidrogenación del tolueno. El seguimiento de la isomerización del ciclohexano, diluyente del tolueno, permite estimar la acidez de los catalizadores.
- 45 Las condiciones de medición de la actividad son las siguientes (considerando una vaporización total y la ley de gases ideales):
- 50 Presión total: 6,0 MPa
Presión de tolueno: 0,38 MPa
Presión de ciclohexano: 1,55 MPa
Presión de hidrógeno: 3,64 MPa
Presión de H₂S: 0,22 MPa
- 55 Volumen del catalizador: 40 cc
Caudal de carga: 80 cc/h
Velocidad espacial horaria: 2 l/h⁻¹
Caudal de hidrógeno: 36 l/h
Temperatura de sulfuración y del ensayo: 350 °C (3 °C/min).
- 60 Se analizan muestras del efluente líquido por cromatografía en fase gaseosa. La determinación de las concentraciones molares de tolueno sin convertir (T) y de las concentraciones de los productos de hidrogenación: el metilo ciclohexano (MCC6), el etilo ciclopentano (EtCC5) y los dimetil cliclopentano (DMCG5) permiten calcular una tasa de hidrogenación de tolueno X_{HID} que se define por:
- 65

$$X_{\text{HID}} (\%) = 100 * (\text{MCC6} + \text{EtCC5} + \text{DMCC5}) / (\text{T} + \text{MCC6} + \text{EtCC5} + \text{DMCC5})$$

5 La tasa de isomerización del ciclohexano X_{ISO} se calcula de la misma manera a partir de concentraciones de ciclohexano sin convertir y de su producto de reacción, el metil ciclopentano. Siendo la reacción de hidrogenación del tolueno y de isomerización del ciclohexano aproximadamente 1 en nuestras condiciones de ensayo y comportándose el reactor como un reactor pistón ideal, se calcula la actividad hidrogenante A_{HID} e isomerizante A_{ISO} de los catalizadores aplicando la fórmula: $A_i = \ln (100/(100-X_i))$

10 La relación de actividad hidrogenante sobre la actividad isomerizante H/A es igual a $A_{\text{HID}}/A_{\text{ISO}}$

15 Los procedimientos de hidrodesulfuración de la presente invención pueden aplicarse por ejemplo a las fracciones petroleras tales como los petróleos brutos con un grado API inferior a 20, los extractos de arenas bituminosas y de esquistos bituminosos, los residuos atmosféricos, los residuos al vacío, los asfaltos, los aceites desfaltados, los residuos al vacío desfaltados, los crudos desfaltados, los aceites pesados, los destilados atmosféricos y los destilados al vacío o también otros hidrocarburos tales como los licuados del carbón.

20 Las reacciones de hidrofinado e hidroconversión de dichas cargas hidrocarbonadas (hidrotratamientos) pueden realizarse en un reactor que contenga el catalizador dispuesto en un lecho fijo. Otra aplicación de la invención es la utilización de estos mismos catalizadores en lecho burbujeante, particularmente en el ámbito de los hidrotratamientos.

25 En los procedimientos en lecho fijo o en lecho burbujeante, los hidrotratamientos que tienen por objeto eliminar impurezas tales como el azufre, el nitrógeno, los metales y bajar el punto de ebullición medio de dichos hidrocarburos, normalmente se aplican a una temperatura de 320 a 470 grados C, preferentemente de 350 a 450 grados C, a una presión parcial de hidrógeno de 3 MPa (mega Pascal) a 30 MPa, preferentemente de 5 a 20 Mpa, a una velocidad espacial de 0,1 a 6 volúmenes de carga por volumen de catalizador y por hora, preferentemente de 0,2 a 2 volúmenes por volumen de catalizador y por hora, estando la relación de hidrógeno gaseoso con respecto a la carga líquida de hidrocarburos comprendida entre 100 y 5000 metros cúbicos normales por metro cúbico

30 (Nm^3/m^3) , preferentemente entre 200 y 1500 (Nm^3/m^3) .

Los catalizadores que se han utilizado en la presente invención tienen la siguiente composición:

- 35 - al menos un metal del grupo VIB: 5 y 40% en peso de óxido, preferentemente molibdeno o tungsteno,
- al menos un metal del grupo VIII: 0,1 a 10% en peso de óxido seleccionado del grupo que forman el hierro, el cobalto, o el níquel,
- al menos un soporte de óxido poroso tal como alúminas o sílice-alúminas. Es preferible usar soportes que contengan alúmina: 40 a 94,6 % en peso de un soporte óxido con relación a la masa total del catalizador,
- 40 - eventualmente al menos un dopante que se selecciona del grupo constituido por el fósforo, el boro, el silicio y los halógenos: 0 a 10% en peso en total de P_2O_5 , SiO_2 , B_2O_3 y/o halógenos.

Los catalizadores utilizados en la invención pueden prepararse mediante todos los medios adecuados, y particularmente de acuerdo con los métodos descritos en las patentes francesas N° 97/07149, 87/09 359, 96/15 622 o bien 96/13 797. A modo de ejemplo y sin limitar su alcance, el primer catalizador, que puede ser de tipo NiCoMo

45 sin dopante, puede prepararse por impregnación de una alúmina en una solución acuosa que contenga un precursor de molibdeno, un precursor de cobalto y un precursor de níquel. El segundo catalizador que puede ser de tipo NiMoP, puede prepararse, a modo de ejemplo, por co-impregnación de una alúmina con una solución acuosa que contenga un precursor de molibdeno, un precursor de níquel y un precursor de fósforo.

50 Los metales y los dopantes eventuales pueden introducirse en cualquier momento de la preparación, particularmente por impregnación sobre un soporte ya formado o introduciéndose durante la síntesis del soporte.

Los catalizadores descritos en la presente invención se conforman en forma de granos de diferentes formas y tamaños. Se utilizan en general en forma de extruidos cilíndricos o polilobados tales como bilobados, trilobados, polilobados de forma recta o retorcida, pero pueden eventualmente fabricarse y emplearse en forma de polvo machacado, tabletas, anillos, bolas, ruedas. Presentan una superficie específica medida por adsorción de nitrógeno según el método BET (Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., vol. 60,309-316 (1938) comprendida entre 50 y 600 m^2/g , un volumen poroso medido por porosimetría al mercurio comprendido entre 0,2 y 1,5 cm^3/g y una distribución de tamaño de poro que puede ser monomodal, bimodal o polimodal.

60

Los catalizadores de la presente invención preferentemente se someten a un tratamiento de sulfuración que permite transformar, al menos en parte, las especies metálicas en sulfuro antes de ponerlas en contacto con la carga a tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por los expertos en la materia y puede efectuarse mediante cualquier método ya descrito en la literatura.

65 Un método de sulfuración clásico bien conocido para los expertos en la materia consiste en calentar la mezcla de sólidos bajo el flujo de una mezcla de hidrógeno sulfurado o bajo el flujo de una mezcla de nitrógeno y de hidrógeno

sulfurado a una temperatura comprendida entre 150 y 800 °C, preferentemente entre 250 °C y 600 °C, generalmente en una zona reactiva de lecho atravesado.

La solicitante ha descubierto que sorprendentemente el tratamiento de una carga hidrocarbonada de tipo residuo de destilación, que previamente se ha desmetalizado parcialmente y que circula sobre al menos un catalizador con la acidez controlada o sucesivamente sobre al menos dos catalizadores de acidez creciente o con una relación de hidrogenación/acidez decreciente, daba mejores resultados de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodescarbonización (HDCCR) con una menor desactivación y por lo tanto una mayor duración de vida que la utilización de un sólo catalizador con una acidez no controlada.

Los siguiente ejemplos ilustran la invención descrita sin por ello limitar su alcance.

Ejemplo 1 - Preparación del soporte de alúmina que entra en la composición de los catalizadores utilizados en la invención:

se fabricó un soporte con base de alúmina en grandes cantidades de manera que se pudieran preparar los catalizadores descritos a continuación a partir del mismo soporte conformado. Para ello, se utilizó una matriz compuesta de bohemita tabular ultra fina o gel de alúmina que la empresa Condéa Chemie GmbH., comercializada con el nombre de SB3. Dicho gel se mezcló con una solución acuosa que contenía ácido nítrico al 66 % (7 % en peso de ácido por gramo de gel seco) y se después se amasó durante 15 minutos. Al término de dicho amasado, la pasta obtenida se pasó a través de un tamiz con orificios cilíndricos con un diámetro igual a 1,3 mm. Los extruidos se secaron a continuación durante una noche a 120 °C y a continuación se calcinaron a 550 °C durante 2 horas bajo un aire húmedo que contenía un 7,5 % en volumen de agua. De esta forma se obtuvieron extruidos cilíndricos de 1,2 mm de diámetro, teniendo una superficie específica de 243 m²/g, un volumen poroso de 0,61 cm³/g y una distribución de tamaño de poro monomodal centrada sobre 100 Å. El análisis de la matriz por difracción de rayos X reveló que ésta se componía únicamente de una gamma alúmina cúbica de poca cristalinidad.

Ejemplo 2 - Preparación del catalizador A (NiCoMo/Al₂O₃) que se utiliza en la invención:

se impregnó en seco el soporte extruido del ejemplo 1 con una solución acuosa que contenía sales de molibdeno, cobalto y níquel. La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆ 4H₂O, la de cobalto es nitrato de cobalto Co(NO₃)₂ 6H₂O y la de níquel es nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ 6H₂O. Tras su maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada en agua, los extruidos impregnados se secan durante una noche a 120 °C y se calcinan a 500 °C durante 2 horas bajo aire seco. El contenido final de trióxido de molibdeno fue un 14,5 % en peso del catalizador terminado. El contenido final de óxido de cobalto CoO fue un 2,4 % en peso del catalizador terminado. El contenido final de óxido de níquel NiO fue un 0,8 % en peso del catalizador terminado. El catalizador A que se obtiene de esta manera es representativo de un catalizador conforme a la presente invención (véase el ejemplo 6).

Ejemplo 3 - Preparación del catalizador B (NiMoP/alúmina) que se utiliza en la invención:

se impregnó en seco el soporte extruido del ejemplo 1 con una solución acuosa que contenía el heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆ 4H₂O y el nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ 6H₂O a los que se les añadió ácido fosfórico H₃PO₄. Se utilizaron las mismas etapas de maduración, secado y calcinación que para la preparación del catalizador A del ejemplo 2. El contenido final de trióxido de molibdeno fue un 16,0 % en peso del catalizador terminado. El contenido final de óxido de níquel fue un 4,0 % en peso del catalizador terminado. El contenido final de fósforo, expresado en pentaóxido, fue un 6 % en peso del catalizador terminado. El catalizador B que se obtiene de esta manera es representativo de un catalizador conforme a la presente invención (véase el ejemplo 6).

Ejemplo 4 – Preparación de un catalizador C (NiMoSi/alúmina) que se utiliza en la invención:

se impregnó en seco el soporte extruido del ejemplo 1 con una solución acuosa que contenía el heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆ 4H₂O y el nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ 6H₂O. Se utilizaron las mismas etapas de maduración, secado y calcinación que para la preparación del catalizador A del ejemplo 2. Este precursor Ni Mo obtenido de esta forma se impregnó de nuevo pero esta vez con una solución acuosa que contenía la emulsión de silicona Rhodorsyl EP1. El contenido final de trióxido de molibdeno fue un 14,0% en peso del catalizador terminado. El contenido final de óxido de níquel fue un 3,4% en peso del catalizador terminado. El contenido final de silicio, expresado como SiO₂, fue un 1,8% en peso del catalizador terminado. El catalizador C obtenido de esta manera, es representativo de un catalizador conforme a la presente invención (véase el ejemplo 6).

Ejemplo 5 – Preparación de un catalizador D (NiMoPSi/alúmina) que se utiliza en la invención:

se impregnó en seco el soporte extruido del ejemplo 1 con una solución acuosa que contenía el heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆ 4H₂O y el nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ 6H₂O a los que se añadió ácido fosfórico H₃PO₄. Se utilizaron las mismas etapas de maduración, secado y calcinación que para la preparación del catalizador A del ejemplo 2. Este precursor NiMoP obtenido de esta manera se impregnó de nuevo pero esta vez con una solución

acuosa que contenía la emulsión de silicona Rhodorsyl EP1. El contenido final de trióxido de molibdeno fue un 16,0% en peso del catalizador terminado. El contenido final de óxido de níquel fue un 4% en peso del catalizador terminado. El contenido final de fósforo, expresado como pentaóxido, fue un 6 % en peso del catalizador terminado. El contenido final de silicio, expresado como SiO₂, fue un 4 % en peso del catalizador terminado. El catalizador D obtenido de esta manera no es conforme a la presente invención (véase el ejemplo 6).

Ejemplo 6 – Ensayos de hidrogenación y de acidez sobre moléculas modelo: hidrogenación del tolueno, isomerización del ciclohexano:

los catalizadores A a D, descritos anteriormente, se sulfuraron in situ dinámicamente en un reactor tubular de lecho fijo atravesado con una unidad piloto de tipo Catatest (fabricado por Vinci Technologies), circulando los fluidos de arriba a abajo. Las mediciones de actividad hidrogenante e isomerizante se efectuaron inmediatamente después de la sulfuración a presión sin que se expusiera de nuevo al aire con la carga de hidrocarburos que sirvió para sulfurar los catalizadores.

La carga de sulfuración y de ensayo se compone de un 5,8 % de dimetil disulfuro (DMDs), un 20 % de tolueno y un 74,2 % de ciclohexano en peso. Se mide de esta manera las actividades catalíticas estabilizadas de volúmenes iguales de los catalizadores A a D en la reacción de hidrogenación del tolueno. El seguimiento de la isomerización del ciclohexano, diluyente del tolueno, permite estimar la acidez de los catalizadores.

Las condiciones de medición de la actividad (basadas en una vaporización total y en la ley de gases ideales) son las siguientes:

Presión total: 6,0 MPa
 Presión de tolueno: 0,38 MPa
 Presión de ciclohexano: 1,55 MPa
 Presión de hidrógeno: 3,64 MPa
 Presión de H₂S: 0,22 MPa
 Volumen del catalizador: 40 cc
 Caudal de carga: 80 cc/h
 Velocidad espacial horaria: 2 l/h⁻¹
 Caudal de hidrógeno: 36 l/h
 Temperatura de sulfuración y del ensayo: 350 °C (3 °C/min).

Se analizan unas muestras del efluente líquido por cromatografía en fase gaseosa. La determinación de las concentraciones molares de tolueno sin convertir (T) y de las concentraciones de los productos de hidrogenación: el metil ciclohexano (MCC6), el etil ciclopentano (EtCC5) y los dimetil ciclopentano (DMCC5) permiten calcular una tasa de hidrogenación del tolueno X_{HID} definida por:

$$X_{HID} (\%) = 100 * (MCC6 + EtCC5 + DMCC5) / (T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5)$$

La tasa de isomerización del ciclohexano X_{ISO} se calcula de la misma manera a partir de concentraciones de ciclohexano sin convertir y de su producto de reacción, el metil ciclopentano.

Siendo la reacción de hidrogenación del tolueno y de isomerización del ciclohexano de aproximadamente 1 en nuestras condiciones de ensayo y comportándose el reactor como un reactor pistón ideal, se calcula la actividad hidrogenante A_{HID} e isomerizante A_{ISO} de los catalizadores aplicando la fórmula:

$$A_i = \ln (100/(100-X_i))$$

La tabla 1 compara las actividades hidrogenante e isomerizante de los distintos catalizadores, así como la relación H/A que viene definida por la relación A_{HID}/A_{ISO} entre la actividad hidrogenante y la actividad isomerizante.

Tabla 1: Actividades hidrogenantes e isomerizantes de los catalizadores A a D

Catalizador	Fórmula	A_{HID}	A_{ISO}	A_{HID}/A_{ISO}
A	NiCoMo/alúmina	0,50	0,005	100
B	NiMoP/alúmina	0,65	0,009	72
C	NiMoSi/alúmina	0,78	0,011	71
D	NiMoPSi/alúmina	0,60	0,11	5

La tabla 1 muestra que los catalizadores A a C son conformes al primer aspecto de la invención puesto que la actividad isomerizante es, en estas condiciones de medición, inferior a 0,10 y que la relación entre la actividad hidrogenante y la actividad isomerizante, A_{HID}/A_{ISO} , es superior a 10. En contrapartida, el catalizador D no es conforme a la invención puesto que la relación entre la actividad hidrogenante y la actividad isomerizante es inferior a 10 y su actividad isomerizante es superior a 0,10.

Ejemplo 7 – Ensayos pilotos que evalúan el rendimiento de HDT de residuos petroleros de destilación de los catalizadores A a D:

los catalizadores A a D se evaluaron solos o encadenados en un ensayo piloto de hidrotratamiento de un residuo de destilación al vacío procedente de crudo ligero árabe, previamente desmetalizado parcialmente. Esta carga se desmetalizó previamente en una unidad piloto de lecho fijo mediante un catalizador de hidrotratamiento, como el descrito por ejemplo en la patente francesa N° 97/07149.

Las características principales de dicho residuo desmetalizado se indican en la siguiente tabla 2:

Tabla 2: Características del residuo al vacío previamente desmetalizado parcialmente

	Residuo al vacío desmetalizado
Densidad 15/4	0,989
Azufre (% en peso)	2,3
Ni (ppm en peso)	12
V (ppm en peso)	18
Asfaltenos C7 (% en peso)	3,9
Carbón Conradson (% en peso)	14
N (ppm en peso)	3600

Se trata dicha carga sobre una unidad piloto de hidrotratamiento de residuos petroleros que comprende dos reactores tubulares en serie que contienen cada uno un lecho fijo de catalizadores. Cada reactor puede rellenarse con 1 litro de catalizador. El flujo de los fluidos (residuos petroleros + hidrógeno) es ascendente en el reactor.

Cuando cada catalizador se evalúa solo, sólo el primer reactor se carga con un litro de catalizador. Cuando se evalúa el encadenamiento de catalizadores, el primer catalizador se carga en el primer reactor y el segundo catalizador en el segundo reactor. En todos los casos, los caudales de residuos y de gases de hidrógeno se ajustan de forma que se mantenga constante la velocidad espacial horaria del residuo y la relación entre el caudal de gases y de líquido (tabla 3).

Tras una etapa de sulfuración por circulación en los reactores de un corte destilado al vacío que contiene un 2% en peso de azufre a una temperatura final de sulfuración de 350 °C, se opera la unidad con el residuo al vacío parcialmente desmetalizado descrito anteriormente. Las condiciones operativas aplicadas al principio del ensayo son las siguientes:

Tabla 3: Condiciones operativas de los ensayos pilotos

Presión Total	15 MPa
Temperatura de inicio de ciclo	370 °C
Velocidad espacial horaria del residuo	0,3 h ⁻¹
Reciclaje de hidrógeno	1000 Litros normales H ₂ /litro de carga

Tras 500 horas de estabilización en estas condiciones, los rendimientos de hidrodesulfuración (HDS), de hidrodesmetalización (HDM), de reducción del Carbón Conradson (HDCCR) y de hidrodesnitrogenación (HDN) se miden y se calculan de la siguiente manera:

$$\text{HDS (\% en peso)} = ((\% \text{ en peso S}) \text{ carga} - (\% \text{ en peso S}) \text{ receta}) / \% \text{ en peso S carga} * 100$$

$$\text{HDM (\% en peso)} = ((\text{ppm en peso Ni+V}) \text{ carga} - (\text{ppm en peso Ni+V}) \text{ receta}) / \text{ppm en peso Ni+V carga} * 100$$

$$\text{HDCCR (\% en peso)} = ((\% \text{ en peso CCR}) \text{ carga} - (\% \text{ en peso}) \text{ receta}) / \% \text{ en peso CCR carga} * 100$$

$$\text{HDN (\% en peso)} = ((\text{ppm en peso N}) \text{ carga} - (\text{ppm en peso N}) \text{ receta}) / \text{ppm en peso N carga} * 100$$

Los rendimientos obtenidos al cabo de 500 horas sobre los catalizadores son las siguientes (tabla 4):

Tabla 4: rendimientos al cabo de 500 horas a 370 °C

Sistema catalítico	HDS (% en peso)	HDM (% en peso)	HDCCR (% en peso)	HDN (% en peso)
Catalizador A	75,1	51,0	38,0	38,3
Catalizador B	74,5	49,3	38,5	39,0
Catalizador C	78,0	53,1	39,5	39,2
Catalizador D	73,5	51,0	35,5	38,5
Catalizador A + B	75,0	50,2	38,9	38,6
Catalizador A + C	76,5	52,1	39,0	38,2
Catalizador C + A	75,5	51,8	38,5	39,0

Tras dicho periodo de 500 horas, los ensayos se efectuaron teniendo como meta mantener una tasa de HDS constante del 78 % en peso a lo largo de todo el ciclo. Esto tiene por objetivo evaluar la estabilidad relativa de los diferentes catalizadores o asociación de catalizadores. Para ello, se compensa la desactivación del catalizador en HDS mediante un aumento progresivo de la temperatura reactiva.

Tras una duración total de funcionamiento de 2500 horas, las temperaturas de los reactores y los rendimientos obtenidos son los siguientes (tabla 5):

Tabla 5: rendimientos al cabo de 2500 horas

Sistema catalítico	Temperatura (°C)	HDS (% en peso)	HDM (% en peso)	HDCCR (% en peso)	HDN (% en peso)
Catalizador A	392	78	55,1	40,5	39,2
Catalizador B	394	78	52,5	41,9	40,1
Catalizador C	390	78	55,6	42,8	40,1
Catalizador D	400	78	53,1	36,5	37,2
Catalizador A +B	389	78	53,9	45,1	42,1
Catalizador A+C	386	78	53,8	45,0	41,5
Catalizador C + A	391	78	55,3	41,5	39,9

Se pone de manifiesto que los catalizadores A, B o C respondiendo a los criterios de acidez definidos en esta patente, inicialmente son más activos en el refinado, y sobre todo en la HDS; no es el caso del catalizador D cuyo balance de hidrogenación/acidez y cuya acidez no responden a los criterios de la invención. Este interés se también se observa, con desviaciones aún mayores tras 2500 horas de funcionamiento, que se traduce en una mayor estabilidad en el tiempo de los catalizadores que responden a dicho criterio

El interés (segundo aspecto de la invención) por hacer circular la carga sobre al menos dos catalizadores de acidez creciente (A creciente y/o H/A decreciente) es sobre todo visible a nivel de estabilidad: se observa que las asociaciones A+B o A+C son presentan un mejor rendimiento tras 2500 horas de funcionamiento que los catalizadores que se utilizaron solos y su rendimiento es significativamente mejor que el de un único catalizador, D utilizado sólo, y que no responde a los criterios de la invención. Estas observaciones se hicieron tanto a nivel de la HDS como a nivel de las tasas de HDCCR y de HDN, resultando en un mejor potencial del producto hidrotratado en cuanto a carga de una unidad de craqueo catalítico.

La colocación del catalizador más ácido en primer lugar (caso C+A) conlleva un rendimiento inicial y una estabilidad de dicho rendimiento mínimos con respecto a las del sistema en el que se coloca el catalizador menos ácido en primer lugar (caso A+C), tal y como se describe en la invención.

Al contrario, en el caso en el que se hace circular la carga sobre un catalizador que presente una acidez elevada y un balance de hidrogenación/acidez baja (catalizador D), parece necesario elevar mucho la temperatura (400 °C) para mantener una tasa de HDS del 78%. De esta manera, este tipo de catalizador no conlleva por un lado ni a un rendimiento elevado al principio del ciclo, ni a una estabilidad compatible con una duración de ciclo satisfactoria.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conversión de hidrocarburos aplicado a hidrotratamientos de una carga de hidrocarburos, en presencia de al menos dos lechos catalíticos de catalizadores con la acidez controlada, **caracterizado por que** el nivel de actividad de dichos catalizadores en la isomerización es inferior a 0,10 y **por que** la relación de actividad hidrogenante sobre la actividad isomerizante es superior a 10, evaluándose dichas actividades mediante un ensayo catalítico de una mezcla de células modelo: la hidrogenación del tolueno y la isomerización del ciclohexano en las siguientes condiciones (considerando una vaporización total y la ley de los gases ideales):

los catalizadores se sulfuran in situ dinámicamente en un reactor tubular con lecho fijo atravesado por una unidad piloto de tipo Catatest, circulando los fluidos de arriba a abajo, efectuándose las mediciones de actividad hidrogenante que es isomerizante, inmediatamente después de la sulfuración a presión sin volver a exponerse al aire con la carga de hidrocarburos que sirvió para sulfurar los catalizadores, componiéndose la carga de sulfuración y de ensayo de un 5,8 % de dimetil disulfuro (DMS), un 20 % de tolueno y de un 74,2 % de ciclohexano en peso, midiéndose de esta manera las actividades catalíticas estabilizadas de volúmenes iguales de catalizadores en la reacción de hidrogenación del tolueno, permitiendo el seguimiento de la isomerización del ciclohexano, diluyente del tolueno, estimar la acidez de los catalizadores,

Presión total: 6,0 MPa

Presión de tolueno: 0,38 MPa

Presión de ciclohexano: 1,55 MPa

Presión de hidrógeno: 3,64 MPa

Presión de H₂S: 0,22 MPa

Volumen del catalizador: 40 cc

Caudal de carga: 80 cc/h

Velocidad espacial horaria: 2 l/l/h⁻¹

Caudal de hidrógeno: 36 l/h

Temperatura de sulfuración y del ensayo: 350 °C (3 °C/min).

en el que se analizan muestras del efluente líquido por cromatografía en fase gaseosa y en el que la determinación de las concentraciones molares de tolueno sin convertir (T) y de las concentraciones de los productos de hidrogenación, el metil ciclohexano (MCC6), el etil ciclopentano (EtCC5) y los dimetil ciclopentano (DMCC5) permiten calcular una tasa de hidrogenación del tolueno X_{HID} que viene definida por:

$$X_{HID} (\%) = 100 * (MCC6 + EtCC5 + DMCC5) / (T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5)$$

y una tasa de isomerización del ciclohexano X_{ISO} que se calcula de la misma manera a partir de las concentraciones de ciclohexano sin convertir y de su producto de reacción, el metil ciclopentano, calculándose la actividad hidrogenante AHID e isomerizante AISO de los catalizadores aplicando la fórmula: $A_i = \ln (100/(100-X_i))$, **caracterizándose** también dicho procedimiento **por que** la carga circula sucesivamente sobre al menos dos lechos catalíticos de catalizadores, y **por que** el primer catalizador:

- es el que contiene cobalto si los otros no lo contienen,
- o es el que tiene la acidez inferior y/o la relación de actividad hidrogenante sobre la actividad isomerizante superior en el que todos los catalizadores contengan cobalto o en el caso de que ningún catalizador contenga cobalto,

y **por que** los catalizadores comprenden:

- al menos un metal del grupo VIB, que contenga de un 5 a un 40% de óxido en peso,
- al menos un metal del grupo VIII seleccionado del grupo que forma el hierro, el cobalto o el níquel, que contenga de un 0,1 a un 10 % de óxido en peso,
- al menos un soporte óxido poroso,
- y eventualmente al menos un dopante seleccionado del grupo que constituyen el fósforo, el boro, el silicio y los halógenos: que contenga de un 0 a un 10% en peso en total de P₂O₅, SiO₂, B₂O₃ y/o de halógenos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que se efectúa en al menos un reactor de lecho fijo.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que se efectúa en al menos un reactor de lecho burbujeante.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que dos catalizadores con la acidez controlada pero diferente se utilizan en uno o varios reactores.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que se aplica en las fracciones petroleras tales como petróleos crudos con un grado API inferior a 20, extractos de las arenas bituminosas y de esquistos bituminosos, residuos atmosféricos, residuos al vacío, asfaltos, aceites desasfaltados, residuos al vacío desasfaltados, crudos desasfaltados, aceites pesados, destilados atmosféricos y destilados al vacío o bien otros hidrocarburos tales como los licuados del carbón.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en presencia de dos catalizadores, siendo el primer catalizador un catalizador de tipo NiCoMo sin dopante y siendo el segundo catalizador, un catalizador de tipo NiMoP.
- 5 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en presencia de dos catalizadores, siendo el primer catalizador un catalizador NiCoMo sobre alúmina y siendo el segundo catalizador, un catalizador NiMoSi sobre alúmina.