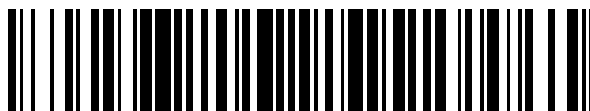


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 240**

51 Int. Cl.:

**B01J 38/48** (2006.01)

**B01J 38/66** (2006.01)

**B01J 23/94** (2006.01)

**B01J 37/20** (2006.01)

**C10G 49/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2005 PCT/US2005/001825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2005 WO05070542**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2005 E 05711715 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 1737571**

54 Título: **Un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidrot ratamiento desactivado**

30 Prioridad:

**20.01.2004 US 537499 P**

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

**25.11.2016**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:

**GINESTRA, JOSIANE, MARIE-ROSE;  
LEE, KENNETH, SCOTT y  
SEAMANS, JAMES, DALLAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 591 240 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**

Un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidrotratamiento desactivado

La invención se refiere a un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesado de no basado en aditivo desactivado.

## 5 Antecedentes de la invención

La Publicación Internacional número WO 01/02092 (Akzo) describe un proceso para regenerar un catalizador basado en aditivo poniéndolo en contacto con un gas que contiene oxígeno. El catalizador regenerado es rejuvenecido poniéndolo en contacto con un aditivo orgánico seguido de un secado para eliminar el disolvente de aditivo del mismo. La publicación describe que el catalizador regenerado y rejuvenecido también puede ser presulfurado, pero no acierta en modo alguno a describir la metodología de presulfuración, y no acierta a mostrar una presulfuración que use azufre elemental. La publicación tampoco acierta a mostrar la revitalización de un catalizador mediante un mecanismo de quelación, y especialmente no acierta a mostrar el uso de un quelante en combinación con un envejecimiento para proporcionar un catalizador revitalizado. Cabe destacar especialmente que las enseñanzas de la publicación solo se refieren a un catalizador basado en aditivo. La publicación no proporciona ninguna enseñanza respecto a la calcinación del catalizador regenerado que tiene incorporado sobre sí mismo el aditivo orgánico.

La Patente de EE.UU. n° 6.239.054 B1 describe el uso de un agente quelante en un proceso para mejorar la actividad de un catalizador desactivado mediante el tratamiento del catalizador desactivado con un agente quelante seguido de un secado y una calcinación. El proceso reivindicado requiere la etapa de calcinación. Sigue existiendo una necesidad de encontrar métodos mejores para restaurar la actividad de catalizadores que han perdido actividad debido a su uso, particularmente, cuando el catalizador es un catalizador de hidrotratamiento de alta actividad desactivado.

La Publicación Internacional número WO 96/41848 (Sumitomo) describe un proceso en el que se pone en contacto un catalizador de hidrotratamiento regenerado con un aditivo que comprende al menos 2 grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono, y se seca en condiciones tales que al menos el 50% del aditivo permanece en el catalizador. El catalizador activado es presulfurado antes del hidrotratamiento.

La Solicitud de Patente Europea EP 1 043 069 (Akzo) describe un proceso para preparar un catalizador de hidrotratamiento en el que se somete a un catalizador de hidrotratamiento a una etapa de sulfuración, en donde el catalizador de hidrotratamiento comprende un vehículo que comprende al menos un 50% de alúmina, comprendiendo el catalizador al menos un componente de metal de hidrogenación y un compuesto orgánico que comprende al menos un átomo de nitrógeno enlazado covalentemente y al menos un resto carbonilo, siendo la relación molar entre el compuesto orgánico y el contenido total de metal de hidrogenación de al menos 0,01:1.

La Publicación Internacional número WO 95/31280 describe determinados catalizadores de alta actividad y métodos para mejorar la actividad de los catalizadores humedeciendo los catalizadores con un agente quelante, envejeciendo el sustrato humedecido, secando y, a continuación, calcinando el sustrato secado.

## Sumario de la invención

Por consiguiente, se proporciona un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesado no basado en aditivo desactivado, método que comprende: poner en contacto con una disolución un catalizador de hidroprocesado basado en aditivo desactivado, que comprende un componente metálico y un material de soporte, que tiene una actividad catalítica reducida respecto a un catalizador en su estado nuevo, antes de su uso, por el cual se ha convertido en un catalizador desactivado, en donde dicha disolución comprende un agente quelante seleccionado del grupo de compuestos que consiste en ácidos aminocarboxílicos, poliaminas, aminoalcoholes, oximas y polietileniminas y un disolvente, y en donde dicha puesta en contacto se realiza durante un periodo de tiempo de 40 a 400 horas a una temperatura en el rango de entre 10 °C y 60 °C para proporcionar una actividad catalítica restaurada, dando como resultado un catalizador envejecido que tiene incorporado dicho agente quelante y dicho disolvente y un componente metálico catalíticamente activo re-dispersado, en donde dicho catalizador de hidroprocesado desactivado contiene una cantidad de dicho agente quelante en el rango de entre 0,005 moles de agente quelante por mol de metal activo y 1 mol de agente quelante por mol de metal activo; se expone dicho catalizador envejecido a unas condiciones que incluyen una temperatura de secado inferior a 250 °C para eliminar de dicho catalizador envejecido una porción de dicho disolvente, a la vez que se elimina menos del 50 en peso de dicho agente quelante de dicho catalizador envejecido, produciendo así un catalizador envejecido secado; y se trata con azufre dicho catalizador envejecido secado para dar lugar a un catalizador restaurado, en donde las condiciones a las que se expone dicho catalizador envejecido antes del tratamiento con azufre de dicho catalizador envejecido secado incluyen una temperatura de exposición máxima inferior a una temperatura de calcinación de 400 °C.

El catalizador restaurado y los catalizadores preparados mediante los métodos de tratamiento mencionados

anteriormente pueden usarse en un proceso de hidroprocesado que comprende poner en contacto el catalizador con una corriente de hidrocarburos en condiciones de hidroprocesado.

Otros objetivos y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones anexas.

## 5 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesado basado en aditivo desactivado, que se ha desactivado debido a su uso.

10 El catalizador de hidroprocesado de la invención puede ser cualquier catalizador de hidrogenación adecuado, incluyendo catalizadores de hidroprocesado convencionales que comprenden un componente metálico sobre un material de soporte. El componente metálico puede incluir un componente de metal del grupo VIB o un componente de metal del grupo VIII, o ambos componentes de metal. Se prefiere que el catalizador de hidroprocesado contenga tanto un componente metálico del grupo VIB como un componente metálico del grupo VIII. El catalizador de hidroprocesado también puede incluir un promotor tal como un componente de fósforo.

15 El componente de metal del grupo VIII de la composición del catalizador de hidroprocesado son los metales o compuestos metálicos del grupo VIII que, en combinación con el resto de componentes de la composición del catalizador, proporcionan de forma adecuada un catalizador de hidroprocesado. El metal del grupo VIII se puede seleccionar del grupo que consiste en níquel, cobalto, paladio y platino. Preferiblemente, el metal del Grupo VIII es níquel o cobalto.

20 El componente metálico del Grupo VIII contenido en la composición del catalizador de hidroprocesado puede estar en forma elemental o en forma de un compuesto metálico, tal como, por ejemplo, óxidos, sulfuros y similares. La cantidad de metal del Grupo VIII en la composición de catalizador de hidroprocesado puede estar en el rango de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 6 por ciento de metal elemental en base al peso total de la composición de catalizador de hidroprocesado. Preferiblemente, la concentración de metal de Grupo VIII en la composición de catalizador de hidroprocesado está en el rango del 0,3 % en peso al 5 % en peso, y, lo más preferiblemente, la concentración está en el rango del 0,5 % en peso al 4 % en peso.

25 El componente de metal del Grupo VIB de la composición de catalizador de hidroprocesado son los metales y compuestos metálicos del Grupo VIB que, en combinación con el resto de elementos de la composición del catalizador de hidroprocesado, proporcionan de forma adecuada un catalizador de hidroprocesado. El metal del Grupo VIB puede seleccionarse del grupo que consiste en cromo, molibdeno y wolframio. El metal del Grupo VIB preferido es molibdeno o cromo y, lo más preferido, es molibdeno.

30 El componente metálico del Grupo VIB contenido en la composición del catalizador de hidroprocesado puede estar en forma elemental o en forma de un compuesto metálico, tal como, por ejemplo, óxidos, sulfuros y similares. La cantidad de metal del Grupo VIB en la composición del catalizador de hidroprocesado puede estar en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso de metal elemental en base al peso total de la composición del catalizador de hidroprocesado. Preferiblemente, la concentración de metal del Grupo VIB en la composición del catalizador de hidroprocesado se encuentra en el rango del 6 % en peso al 22 % en peso, y, lo más preferiblemente, la concentración está en el rango del 7 % en peso al 20 % en peso.

35 El material de soporte del catalizador de hidroprocesado puede ser cualquier material que proporcione de forma adecuada un soporte para los componentes metálicos de hidrogenación del catalizador de hidroprocesado, incluyendo óxidos refractarios porosos. Los ejemplos de posibles óxidos refractarios porosos adecuados incluyen sílice, magnesia, sílice-titania, zirconia, sílice-zirconia, titania, titania-alúmina, zirconia-alúmina, sílice-titania, alúmina, sílice-alúmina y aluminosilicato. La alúmina puede adoptar varias formas, tales como, alfa alúmina, beta alúmina, gamma alúmina, delta alúmina, eta alúmina, theta alúmina, bohemita, o mezclas de las mismas. El óxido refractario poroso preferido es la alúmina amorfa. Entre las alúminas amorfas disponibles, la gamma alúmina es la más preferida.

40 El óxido refractario poroso generalmente tiene un diámetro de poro medio en el rango de aproximadamente 50 Angstroms (5 nm) a aproximadamente 200 Angstroms (20 nm), preferiblemente de 70 Angstroms (7 nm) a 175 Angstroms (17,5 nm), y, más preferiblemente, de 80 Angstroms (8 nm) a 150 Angstroms (15 nm). El volumen de poros total del óxido refractario poroso, determinado mediante métodos de porosimetría de mercurio estándares, está en el rango de aproximadamente 0,2 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>/g. Preferiblemente, el volumen de poros está en el rango de 0,3 cm<sup>3</sup>/g a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, y, lo más preferiblemente, de 0,4 cm<sup>3</sup>/g a 1 cm<sup>3</sup>/g. El área superficial del óxido refractario poroso, determinada mediante el método B.E.T., generalmente supera los 100 m<sup>2</sup>/g, y típicamente se encuentra en el rango de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g.

45 El método inventivo para restaurar la actividad catalítica de un catalizador desactivado es particularmente aplicable al tratamiento de catalizadores de hidroprocesado no basados en aditivos que han sido desactivados como resultado de su uso. Un catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos es un catalizador de hidroprocesado que no lleva

incorporado un aditivo orgánico antes de su uso en el hidroprocesado de una corriente de hidrocarburos, o antes de un tratamiento de presulfuración llevado a cabo antes del uso del catalizador de hidroprocesado. Por tanto, el catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos es un catalizador de hidroprocesado, como se ha descrito previamente, pero que al cual no se ha incorporado un aditivo orgánico antes del uso del catalizador de hidroprocesado o antes de su presulfuración.

Cuando se dice que el catalizador de hidroprocesado no lleva incorporado un aditivo orgánico, se pretende indicar que en la fabricación o preparación del catalizador de hidroprocesado no se ha incorporado ningún aditivo orgánico, tal como se define más adelante, en el catalizador de hidroprocesado antes, o posteriormente, o simultáneamente a la incorporación del componente o componentes de metal de hidrogenación en los demás componentes del catalizador de hidroprocesado, tal como, por ejemplo, el material de soporte. Por lo tanto, el catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos, cuando está nuevo antes de su uso o de la presulfuración, carece, preferiblemente carece de una cantidad material, de aditivo orgánico alguno, y es por lo demás el catalizador de hidroprocesado descrito con detalle anteriormente, que comprende un componente metálico sobre un material de soporte. Dicho catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos puede consistir además esencialmente en un componente metálico y un material de soporte, y puede, opcionalmente, incluir un componente promotor. Los tipos, propiedades y cantidades de los componentes metálicos, del material de soporte y de los componentes promotores del catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos son como se ha descrito anteriormente.

Debe entenderse que, tal como se usa en la presente especificación, el término catalizador de hidroprocesado incluye catalizadores de hidroprocesado tanto basados en aditivos como no basados en aditivos. Los ejemplos de catalizadores basados en aditivos se describen detalladamente en la Patente de EE.UU. nº 6.635.596 B1. El término aditivo orgánico, tal como se usa en la presente especificación, puede tener el mismo significado que tiene el término en la referida Patente de EE.UU. nº 6.635.596 B1. Además, el aditivo orgánico considerado en la presente memoria se define incluyendo, por ejemplo, compuestos orgánicos que comprenden al menos dos átomos de oxígeno y 2-10 átomos de carbono y los compuestos constituidos a partir de dichos compuestos, y compuestos orgánicos que comprenden al menos un nitrógeno enlazado covalentemente y al menos un resto carbonilo. Por lo tanto, en la fabricación del catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos, no se usan ni compuestos orgánicos que comprenden al menos dos átomos de oxígeno y 2-10 átomos de carbono y los compuestos constituidos a partir de dichos compuestos ni compuestos orgánicos que comprenden al menos un átomo de nitrógeno enlazado covalentemente y al menos un resto carbonilo.

El catalizador de hidroprocesado puede usarse en el hidrot ratamiento de una corriente de hidrocarburos en condiciones de proceso de hidrot ratamiento adecuadas. Las corrientes de hidrocarburos típicas pueden incluir aceites derivados del petróleo, por ejemplo, destilados atmosféricos, destilados de vacío, destilados craqueados, refinados, aceites hidrot ratados, aceites desasfaltados y cualquier otro hidrocarburo que pueda ser sometido a hidrot ratamiento. Más típicamente, la corriente de hidrocarburos que es tratada con el catalizador de hidroprocesado es un destilado de petróleo tal como un destilado directo o un destilado craqueado, utilizándose el hidrot ratamiento para eliminar el azufre de los compuestos que contienen azufre o el nitrógeno de los compuestos que contienen nitrógeno, o ambos, de la corriente de hidrocarburos.

Más específicamente, la corriente de hidrocarburos puede incluir corrientes tales como nafta, que contiene típicamente hidrocarburos con punto de ebullición en el rango de 100 °C (212 °F) a 160 °C (320 °F), queroseno, que contiene típicamente hidrocarburos con punto de ebullición en el rango de 150 °C (302 °F) a 230 °C (446 °F), gasóleo ligero, que contiene típicamente hidrocarburos con punto de ebullición en el rango de 230 °C (446 °F) a 350 °C (662 °F), e incluso gasóleos pesados, que contienen hidrocarburos con punto de ebullición en el rango de 350 °C (662 °F) a 430 °C (806 °F).

Las condiciones de hidrot ratamiento a las que se somete el catalizador de hidroprocesado no son críticas y se seleccionan según sea requerido, teniendo en cuenta factores tales como el tipo de corriente de hidrocarburos tratada y las cantidades de contaminantes de azufre y nitrógeno que contenga la corriente de hidrocarburos. Generalmente, la corriente de hidrocarburos se pone en contacto con el catalizador de hidroprocesado en presencia de hidrógeno en condiciones de hidrot ratamiento tales como una temperatura de contacto de hidrot ratamiento generalmente en el rango de aproximadamente 150 °C (302 °F) a aproximadamente 538 °C (1000 °F), preferiblemente de 200 °C (392 °F) a 450 °C (842 °F) y lo más preferiblemente de 250 °C (482 °F) a 425 °C (797 °F).

La presión total de contacto del hidrot ratamiento generalmente está en el rango de aproximadamente 3447 kPa (500 psi) a aproximadamente 41.369 kPa (6.000 psi), la cual incluye una presión parcial de hidrógeno en el rango de aproximadamente 3447 kPa (500 psi) a aproximadamente 20.684 kPa (3.000 psi), una velocidad de adición de hidrógeno por volumen de corriente de hidrocarburos en el rango de aproximadamente 89 L/L (500 SCFB) a aproximadamente 1781 L/L (10.000 SCFB), y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) en el rango de aproximadamente 0,2 h<sup>-1</sup> a 5 h<sup>-1</sup>. La presión total de contacto de hidrot ratamiento preferida está en el rango de 3447 kPa (500 psi) a 17.237 kPa (2.500 psi), lo más preferiblemente, de 3447 kPa (500 psi) a 13.790 kPa (2.000 psi), con una presión parcial de hidrógeno preferida de entre 5516 kPa (800 psi) a 13.790 kPa (2.000 psi), y lo más preferido, de 6895 kPa (1.000 psi) a 12.411 kPa (1.800 psi). La LHSV preferiblemente está en el rango de 0,2 h<sup>-1</sup> a 4 h<sup>-1</sup>, y lo más preferiblemente de 0,2 a 3 h<sup>-1</sup>. La velocidad de adición de hidrógeno está preferiblemente en el rango de 107 L/L (600 SCFB) a 1425 L/L (8.000 SCFB), y más preferiblemente de 125 L/L (700 SCFB) a 1069 L/L (6.000 SCFB).

Un modo en el que se desactiva el catalizador de hidroprocesado es mediante el uso en condiciones de hidrotratamiento como las descritas anteriormente. Generalmente se considera que una causa de pérdida de actividad es debida a la deposición de material carbonoso en el interior de la estructura porosa del catalizador de hidroprocesado como resultado de su uso, y que el catalizador de hidroprocesado desactivado puede tener un contenido de carbono generalmente por encima del 3 por ciento en peso, considerando el porcentaje en peso en base al peso total del catalizador de hidroprocesado desactivado, que incluye el carbono y los demás componentes depositados en el catalizador de hidroprocesado. Típicamente, el contenido en carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado está en el rango de 5 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, y, más típicamente, el contenido de carbono está en el rango de 6 por ciento en peso a 20 por ciento en peso.

Además de presentar una elevada concentración de carbono, el catalizador de hidroprocesado desactivado puede presentar una actividad volumétrica relativa (RVA, del inglés "relative volumetric activity") reducida por debajo de la RVA de un catalizador de hidroprocesado en su estado nuevo, antes de un uso que proporciona el catalizador de hidroprocesado desactivado. El catalizador de hidroprocesado puede considerarse desactivado cuando la RVA es inferior a 0,65. Pero normalmente, son las consideraciones económicas y del proceso las que determinan el momento en el cual el catalizador de hidroprocesado está desactivado. Así, el catalizador de hidroprocesado puede considerarse desactivado cuando la RVA es inferior a 0,5 e incluso inferior a 0,4.

Tal como se usa en esta especificación, el término "actividad volumétrica relativa" (RVA) se refiere a la actividad catalítica con respecto a la hidrodesulfuración (HDS) o la hidrodesnitrogenación (HDN) de un catalizador específico que ha sido usado con respecto a la actividad catalítica del catalizador específico en su estado nuevo, sin usar. Por tanto, la RVA del catalizador nuevo de referencia es por definición 1. La RVA del catalizador evaluado puede representarse mediante la siguiente fórmula:

$$RVA = (\text{Constante cinética para el catalizador evaluado}) / (\text{constante cinética para el catalizador de referencia nuevo})$$

en donde, para el caso de la RVA de hidrodesulfuración (HDS), las constantes cinéticas se calculan suponiendo un orden de reacción de HDS de 1,3; y para el caso de la RVA de hidrodesnitrogenación (HDN), las constantes cinéticas se calculan suponiendo un orden de reacción de HDN de 1,0.

Una característica del método inventivo para la restauración de la actividad catalítica del catalizador de hidroprocesado desactivado puede incluir una etapa de reducción del contenido de carbono que proporcione una concentración reducida de carbono sobre el catalizador de hidroprocesado desactivado. Se puede usar cualquier método adecuado conocido en la técnica para reducir la concentración de carbono sobre el catalizador de hidroprocesado desactivado para de este modo proporcionar el catalizador con una concentración de carbono reducida. Un método preferido incluye un tratamiento térmico del catalizador de hidroprocesado desactivado poniéndolo en contacto con un gas que contiene oxígeno, que comprende oxígeno gas, en condiciones de combustión de carbono adecuadas de tal modo que se quemé o se oxide el carbono que está sobre el catalizador de hidroprocesado desactivado para proporcionar de este modo el catalizador con un contenido de carbono reducido. El catalizador con un contenido de carbono reducido presenta una concentración reducida de carbono que es inferior a la concentración de carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado.

Las condiciones de combustión de carbono requeridas pueden depender de la cantidad de carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado, y, generalmente, el catalizador de hidroprocesado desactivado se pone en contacto con el gas que contiene oxígeno en unas condiciones tales que la temperatura del catalizador de hidroprocesado desactivado no supere los 500 °C con un tratamiento térmico, o combustión de carbono, adecuado, estando la temperatura en el rango de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. La temperatura de combustión del carbono preferida está en el rango de 320 °C a 475 °C, y lo más preferiblemente de 350 °C a 425 °C.

La concentración de oxígeno del gas que contiene oxígeno puede controlarse de tal modo que se proporcionen las condiciones de temperatura de combustión del carbono deseadas. El gas que contiene oxígeno preferiblemente es aire, que puede diluirse con otros gases, por ejemplo, gases inertes tales como nitrógeno, para controlar la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno. La combustión del carbono se puede realizar dentro de una zona de combustión en la que se coloca el catalizador de hidroprocesado desactivado y en la cual se introduce el gas que contiene oxígeno. El periodo de tiempo para realizar la combustión del carbono no es crítico y es el que proporcione un catalizador con una concentración de carbono reducida, y generalmente se encuentra en el rango de aproximadamente 0,1 horas a 48 horas, o más.

La concentración de carbono del catalizador con una concentración de carbono reducida, tal como se ha indicado ya, es inferior a la concentración de carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado. Generalmente, la concentración del catalizador con una concentración de carbono reducida es inferior al 3 por ciento en peso del peso total del catalizador con una concentración de carbono reducida, y, preferiblemente, la concentración de carbono es inferior al 2,5 por ciento en peso. Lo más preferiblemente, la concentración de carbono del catalizador con una concentración de carbono reducida es inferior al 2 por ciento en peso.

El método de la invención incluye además una etapa para tratar el catalizador de hidroprocesado desactivado, y, preferiblemente, un catalizador de hidroprocesado desactivado que es un catalizador con una concentración de

5 carbono reducida, con un agente de quelación. El agente de quelación, o quelante, adecuado para su uso en la etapa de tratamiento de quelación del método inventivo incluye aquellos compuestos que son capaces de formar complejos con los componentes metálicos, tales como cualquiera de los metales del Grupo VIII y los metales del Grupo VI, contenidos en el catalizador con un contenido de carbono reducido. Es de particular importancia para el método inventivo que el quelante presente propiedades que proporcionen la restauración de la actividad catalítica del catalizador con una concentración de carbono reducida.

10 Sin pretender establecer ninguna teoría particular, no obstante se cree que el agente quelante proporciona la restauración de la actividad catalítica a través de una re-dispersión de los metales activos contenidos en el catalizador con una concentración de carbono reducida que se han aglomerado debido al uso previo y a la exposición a temperaturas elevadas, que incluyen la exposición a las condiciones de combustión de carbono del catalizador de hidroprocesado y sus derivados de las cuales deriva el catalizador con una concentración de carbono reducida. La cantidad de re-dispersión de metal puede demostrarse y observarse mediante fotografías de microscopía electrónica.

15 El agente quelante es añadido al catalizador con una concentración de carbono reducida en forma líquida, preferiblemente mediante el uso de una disolución que contenga al agente quelante que forma un complejo con el metal aglomerado del catalizador con una concentración de carbono reducida. Por lo tanto, los complejos se encuentran en una fase líquida que proporciona movilidad a los complejos y que ayuda al transporte del metal por todo el catalizador con una concentración de carbono reducida para proporcionar de este modo la re-dispersión de los metales.

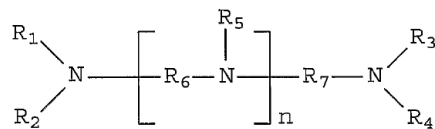
20 De acuerdo a la invención, el agente quelante se selecciona del grupo de compuestos que consiste en ácidos aminocarboxílicos, poliaminas, aminoalcoholes, oximas y polietileniminas.

Los ejemplos de ácidos aminocarboxílicos incluyen ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) y ácido nitrilotriacético (NTA).

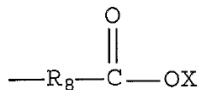
Los ejemplos de poliaminas incluyen etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y triaminotrietilamina.

25 Los ejemplos de aminoalcoholes incluyen trietanolamina (TEA) y N-hidroxietilendiamina.

El agente quelante preferido para su uso en el método inventivo es un ácido aminocarboxílico que puede representarse mediante la siguiente fórmula:



30 en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  se seleccionan de forma independiente entre alquilo, alqueno y alilo de hasta 10 átomos de carbono, y que pueden estar sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre carbonilo, carboxilo, éster, éter, amino o amida; en donde  $R_6$  y  $R_7$  se seleccionan de forma independiente entre un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono; en donde  $n$  es 0 ó 1; y en donde uno o más de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen la fórmula:



En donde  $R_8$  es un alqueno que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono; y en donde la X es hidrógeno u otro catión.

35 Los agentes quelantes preferidos incluyen ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA). El agente quelante más preferido es el DTPA.

40 Se puede usar cualquier medio o método adecuado para poner en contacto el catalizador con una concentración de carbono reducida con el agente quelante o con una disolución que tenga una concentración de agente quelante; siempre que dicho medio o método proporcione una incorporación o impregnación adecuada del agente quelante en el interior de los poros del catalizador con una concentración de carbono reducida. Los ejemplos de métodos adecuados para aplicar el agente quelante o la disolución quelante al catalizador con una concentración de carbono reducida pueden incluir la inmersión o la pulverización. Un método preferido para poner en contacto el catalizador con una concentración de carbono reducida con el agente quelante o con la disolución quelante es mediante cualquier método de impregnación adecuado conocido por los especialistas en la técnica, por ejemplo, impregnación a humedad incipiente en donde la cantidad o el volumen de disolución quelante añadida al catalizador con una concentración de carbono reducida es tal que el volumen total de la disolución quelante añadida está en el rango de hasta aproximadamente el volumen de poros del catalizador con una concentración de carbono reducida que va a

ser impregnado con la disolución quelante.

La disolución quelante puede ser una disolución que comprende el agente quelante y un disolvente que permita de forma adecuada la disolución del agente quelante. Los disolventes posibles incluyen agua y alcoholes tales como metanol y etanol, siendo el agua el disolvente preferido para el agente quelante. La cantidad de agente quelante que se aplica al catalizador con una concentración de carbono reducida debería ser tal que proporcione la actividad catalítica restaurada deseada tal como se ha descrito en la presente memoria; y, de forma general, la cantidad es tal que incorpore el agente quelante al catalizador con una concentración de carbono reducida en el rango de aproximadamente 0,005 moles de quelante a aproximadamente 1 mol de quelante por mol de metal activo, es decir, los metales del Grupo VIII y del Grupo VIB descritos anteriormente, que se encuentre en el catalizador con una concentración de carbono reducida. Es más preferible añadir al catalizador con una concentración de carbono reducida una cantidad de agente quelante que esté en el rango de entre 0,01 y 0,5 moles de agente quelante añadido por mol de metal de hidrogenación en el catalizador con una concentración de carbono reducida. En el caso más preferido, la cantidad de agente quelante añadida al catalizador con una concentración de carbono reducida está en el rango de aproximadamente 0,05 a 0,1 moles de quelante añadido por mol de metal de hidrogenación.

Se ha descubierto que con el fin de obtener el beneficio de las etapas combinadas de reducción de la concentración de carbono del catalizador desactivado seguida de un tratamiento con agente quelante del catalizador de concentración de carbono reducida resultante, junto con el resto de etapas y características del método inventivo, es esencial que la etapa de tratamiento con el agente quelante incluya un envejecimiento o empapamiento del catalizador con una concentración de carbono reducida durante un periodo de tiempo suficientemente largo. Si el periodo de tiempo no es suficientemente largo, no se reconoce ningún beneficio significativo en la actividad catalítica mejorada.

El catalizador con una concentración de carbono reducida que tiene incorporado el agente quelante es, por tanto, envejecido durante un periodo de tiempo de envejecimiento necesario para proporcionar la mejora de la actividad catalítica restaurada. Se propone la teoría de que se requiere un periodo de envejecimiento suficientemente largo para permitir que el quelante reaccione con los metales del catalizador con una concentración de carbono reducida para formar de este modo los quelatos y permitir la re-dispersión de los metales. En cualquier caso, existe un tiempo mínimo requerido para el periodo de envejecimiento antes de que se observe un beneficio de incremento significativo en la actividad catalítica restaurada del catalizador con una concentración de carbono reducida, que es tratado subsiguientemente con el quelante y es sulfurado. Este tiempo de envejecimiento mínimo puede depender de la temperatura a la que se lleva a cabo el envejecimiento y del tipo y cantidad de quelante usado, respecto al catalizador con una concentración de carbono reducida.

De forma general, para que los agentes quelantes de ácido amino carboxílico preferidos obtengan cualquier beneficio significativo del envejecimiento, es esencial que el periodo de tiempo de envejecimiento supere las 40 horas. También existe una cantidad máxima de tiempo de envejecimiento a partir de la cual no se alcanza ningún incremento significativo de la actividad catalítica restaurada. El tiempo de envejecimiento máximo es inferior a 400 horas. Por lo tanto, el periodo de tiempo de envejecimiento para el contacto del catalizador con una concentración de carbono reducida, o para permitir que el agente quelante incorporado a los poros del catalizador con una concentración de carbono reducida permanezca en el mismo, o para empapar, está en el rango de 40 horas a 400 horas.

La temperatura de envejecimiento a la que se lleva a cabo el envejecimiento es una temperatura que permite que se produzca en el catalizador envejecido algo de re-dispersión de los metales del catalizador con una concentración de carbono reducida, y generalmente puede estar en el rango de entre aproximadamente la temperatura de congelación del agente quelante o disolución de agente quelante relevante usado en la etapa de tratamiento de quelación y hasta su temperatura de ebullición. Típicamente, el catalizador con una concentración de carbono reducida se coloca dentro de un recipiente que define una zona de contención en la que se produce el envejecimiento del catalizador con una concentración de carbono reducida. Debe entenderse que el catalizador con una concentración de carbono reducida puede mezclarse con el quelante o con la disolución quelante antes de que la mezcla resultante sea colocada dentro del recipiente, o pueden mezclarse dentro del recipiente. Aunque el recipiente puede someterse a control de temperatura; más típicamente es expuesto simplemente a condiciones de temperatura ambientales o atmosféricas. Así, la temperatura de envejecimiento se encuentra en el rango de 10 °C a 60 °C.

A continuación el catalizador envejecido es sometido a una etapa de secado. El secado del catalizador envejecido es para eliminar al menos una porción del disolvente de la disolución quelante del catalizador envejecido, aunque dejando al menos una porción, preferiblemente una porción mayoritaria, del agente quelante sobre el catalizador envejecido. En una realización preferida de la invención, es importante que el catalizador envejecido y secado incluya una cantidad o una concentración de quelante cuando sea sometido a un tratamiento con azufre como el descrito más adelante.

Durante el secado del catalizador envejecido es deseable eliminar la menor cantidad prácticamente posible de quelante del catalizador envejecido y, por tanto, más de aproximadamente el 50 por ciento en peso del quelante que es incorporado originalmente al catalizador con una concentración de carbono reducida, en base al peso total del

quelante incorporado originalmente en el catalizador con una concentración de carbono reducida, permanecerá en el catalizador envejecido y secado resultante. Preferiblemente, la cantidad de quelante que permanece sobre el catalizador envejecido y secado supera el 75 por ciento en peso, y, lo más preferiblemente, más del 90 por ciento en peso del quelante añadido originalmente al catalizador con una concentración de carbono reducida permanece en el catalizador con una concentración de carbono reducida cuando es sometido al tratamiento con azufre. Por lo tanto, el catalizador envejecido secado tiene una concentración de quelante, y se elimina del mismo menos del 50 por ciento en peso, preferiblemente menos del 25 por ciento en peso, y lo más preferiblemente menos del 10 por ciento en peso, del quelante añadido originalmente al catalizador con una concentración de carbono reducida, cuando el catalizador envejecido es secado. Debe entenderse que cuando en la presente invención nos referimos al quelante o agente de quelación que es eliminado del catalizador envejecido, se considera que se refiere al quelante o agente de quelación tanto en forma de complejo como en su forma original, o una combinación de ambas formas.

El secado se puede llevar a cabo mediante cualquier método adecuado conocido por los especialistas en la técnica. Típicamente, para secar el catalizador envejecido, se hace pasar aire caliente o cualquier otro gas adecuado, tal como nitrógeno y dióxido de carbono, sobre el catalizador envejecido. La temperatura de secado no debería superar los 250 °C, y generalmente puede estar en el rango de 90 °C a 200 °C. Preferiblemente, la temperatura de secado es inferior a 175 °C y puede oscilar entre 100 °C y 175 °C. La etapa de secado se controla cuidadosamente con el fin de evitar la evaporación o la conversión de una porción sustancial del quelato o quelatos contenidos en el catalizador envejecido.

Una característica esencial del método inventivo es que el catalizador envejecido, tanto en su estado seco como no seco, y antes del tratamiento con azufre, no sea sometido a condiciones de temperatura elevada, tal como condiciones de temperatura de calcinación. Por lo tanto, la temperatura de exposición máxima a la que se va a someter al catalizador envejecido o al catalizador envejecido secado antes del tratamiento con azufre es inferior a una temperatura de calcinación de 400 °C, y, preferiblemente, la temperatura de exposición máxima es inferior a 300 °C. En una realización más preferida, el catalizador envejecido es expuesto solo a condiciones de secado antes del tratamiento con azufre y, por tanto, la temperatura de exposición máxima es una temperatura de secado que es inferior a 250 °C, y, lo más preferiblemente, la temperatura de exposición máxima es inferior a 200 °C.

El catalizador envejecido y secado que tiene en su interior, tal como se ha discutido previamente, parte del quelante o del quelato es sometido a un tratamiento con azufre con el objetivo de re-sulfurar los componentes de metal de hidrogenación que están en forma de óxido. El catalizador envejecido y secado que tiene una concentración de compuesto quelante en el rango descrito anteriormente es sometido a una etapa con azufre, mediante la cual se incorpora azufre o un compuesto de azufre, o una combinación de ambos, al catalizador envejecido y secado, para proporcionar así un catalizador restaurado. Se puede usar cualquier método adecuado conocido por los especialistas en la técnica para tratar con azufre el catalizador envejecido y secado para dar lugar al catalizador de hidrotreatmento de elevada actividad que incluye, por ejemplo, los métodos de sulfuración in-situ y ex-situ conocidos.

En una sulfuración típica, el catalizador envejecido y secado se coloca en un recipiente de reactor que define una zona de reacción. Se hace pasar una corriente de fluido que contiene un compuesto de azufre sobre el catalizador envejecido y secado y se pone en contacto con el mismo a unas condiciones de temperatura adecuadas para proporcionar un catalizador sulfurado, y, por tanto, el catalizador restaurado. El compuesto de azufre puede incluir cualquier agente de sulfuración adecuado y conocido, tal como sulfuro de hidrógeno, compuestos orgánicos de azufre presentes habitualmente en corrientes de hidrocarburos petrolíferos, y otros compuestos orgánicos de azufre tales como dimetil sulfuro, dimetildisulfuro, dimetilsulfóxido, dimetilmercaptano, butilmercaptano y disulfuro de carbono. Las temperaturas típicas a las que se pone en contacto la corriente de fluido de sulfuración con el catalizador envejecido y secado pueden estar en el rango de 150 °C a 400 °C, y, más típicamente, de 200 °C a 350 °C.

En el método de sulfuración ex-situ, el catalizador envejecido y secado es sulfurado antes de ser cargado en el recipiente del reactor, o presulfurado. La sulfuración ex-situ puede incluir cualquier número de métodos de sulfuración adecuados que incluyen, por ejemplo, poner en contacto el catalizador envejecido y secado con un agente de sulfuración, tal como se ha mencionado anteriormente, o con un fluido que contenga sulfuro de hidrógeno en condiciones de temperatura elevada, seguido de una etapa de pasivación opcional.

La etapa de sulfuración preferida proporciona la incorporación de azufre al catalizador envejecido y secado a través de la puesta en contacto del catalizador envejecido y secado con azufre elemental en las condiciones que hagan que el azufre se incorpore al interior de los poros del catalizador envejecido y secado, tanto por sublimación como por fusión, o por una combinación de ambas. Los métodos de sulfuración adecuados para dicha incorporación de azufre se describen en detalle en la Patente de EE.UU. nº 5.468.372.

Existen dos métodos generales para llevar a cabo la sulfuración del catalizador envejecido y secado con azufre elemental. El primer, y preferido, método comprende poner en contacto el catalizador envejecido y secado con azufre elemental a una temperatura tal que el azufre elemental se incorpora sustancialmente a los poros del catalizador envejecido y secado por sublimación y/o fusión, y posteriormente calentar el catalizador envejecido y secado con azufre así incorporado en presencia de un hidrocarburo olefinico líquido a una temperatura superior a



aproximadamente 150 °C.

El segundo método comprende poner en contacto el catalizador envejecido y secado con una mezcla de azufre elemental en polvo y un hidrocarburo olefínico líquido y calentar la mezcla resultante de olefina, azufre y catalizador envejecido y secado mediante sublimación y/o fusión antes de alcanzar la temperatura a la que la olefina reacciona para hacer el azufre más resistente a la eliminación por desadsorción.

En el método de sulfuración preferido, el catalizador envejecido y secado se pone en contacto en primer lugar con azufre elemental a una temperatura tal que el azufre se incorpora sobre el mismo por sublimación y/o fusión. Aunque el catalizador envejecido y secado puede ponerse en contacto con azufre en estado fundido, se prefiere mezclar primero el catalizador envejecido y secado con el azufre elemental en polvo y a continuación calentar la mezcla resultante de azufre y catalizador envejecido y secado por encima de la temperatura a la cual se produce la sublimación del azufre.

Generalmente, el catalizador envejecido y secado es calentado en presencia del azufre elemental en polvo a una temperatura superior a aproximadamente 80 °C. Preferiblemente, esta etapa de impregnación con azufre se llevará a cabo a una temperatura que oscila entre aproximadamente 90 °C y aproximadamente 130 °C o más, por ejemplo, hasta el punto de ebullición del azufre a aproximadamente 445 °C. Se prefiere que el catalizador envejecido y secado y el azufre se calienten juntos a una temperatura que oscila entre aproximadamente 105 °C y aproximadamente 125 °C. Típicamente, el catalizador envejecido y secado y el azufre en polvo se colocan en un mezclador vibratorio o rotatorio y se calientan hasta la temperatura deseada durante un tiempo suficiente para permitir que el azufre se incorpore a los poros del catalizador envejecido y secado. El periodo de tiempo para calentar típicamente oscilará entre aproximadamente 0,1 horas y aproximadamente 10 horas o más.

La cantidad de azufre usado dependerá de la cantidad de metal catalítico presente en el catalizador envejecido y secado que necesite ser convertido a sulfuro. Típicamente, la cantidad de azufre usada se determina en base a la cantidad estequiométrica de azufre requerida para convertir todo el metal del catalizador envejecido y secado a la forma de sulfuro. Por ejemplo, un catalizador envejecido y secado que contenga molibdeno requeriría dos moles de azufre para convertir cada mol de molibdeno a disulfuro de molibdeno, realizándose determinaciones similares para otros metales.

El catalizador envejecido y secado con el azufre incorporado se pone en contacto a continuación con una olefina líquida a una temperatura elevada y durante un periodo de tiempo suficiente para que la olefina reaccione y proporcione el catalizador revitalizado. Típicamente, la temperatura de contacto es superior a aproximadamente 150 °C, y, más típicamente, oscilará entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 350 °C, preferiblemente entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 325 °C. Los tiempos de contacto dependerán de la temperatura y de la presión de vapor de la olefina, requiriéndose menores tiempos para temperaturas y presiones de vapor mayores. En general, los tiempos de contacto oscilarán entre aproximadamente 0,1 horas y aproximadamente 10 horas.

Es importante que la olefina sea líquida a la temperatura elevada de contacto. Se prefiere que la olefina sea una olefina superior, es decir, una que tenga un número de carbonos superior a seis, preferiblemente superior a ocho.

En una realización del método de sulfuración preferido, el catalizador envejecido y secado se pone en contacto simultáneamente con el azufre elemental, preferiblemente en forma de polvo, y con el hidrocarburo olefínico. Según este método, en primer lugar se produce una mezcla de azufre elemental en polvo y un disolvente de hidrocarburo olefínico. Se considera adecuada una proporción en peso de aceite a azufre que oscile entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 4:1, siendo una proporción preferida la de 2:1. La mezcla puede calentarse para promover la mezcla de los componentes, particularmente si el hidrocarburo olefínico no es líquido en condiciones ambientales. Se puede añadir tolueno u otros disolventes de hidrocarburo de peso ligero para reducir la viscosidad de la mezcla. Asimismo, un incremento del calor alcanzará el mismo efecto. La mezcla de olefina y azufre se añade entonces a un catalizador envejecido y secado pesado previamente, y se mezcla con él. La mezcla del catalizador envejecido y secado, la olefina y el azufre se calienta a continuación hasta la temperatura de reacción de la olefina, por encima de aproximadamente 150 °C. Preferiblemente, la temperatura está en el rango de entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 350 °C, y, más preferiblemente, entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 325 °C. El tiempo de calefacción está en el rango de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 horas.

El catalizador envejecido y secado sulfurado también puede ser tratado adicionalmente con azufre sulfurándolo in-situ o ex-situ, o una combinación de ambos.

Los catalizadores desactivados tratados de acuerdo a los métodos inventivos descritos en la presente memoria tendrán una actividad catalítica restaurada. Particularmente, los catalizadores desactivados tratados tendrán una actividad catalítica superior a la actividad catalítica del catalizador desactivado antes del tratamiento del mismo. La actividad catalítica del catalizador restaurado puede ser tal que su RVA sea superior a 0,8, pero, más particularmente, la RVA del catalizador restaurado puede ser superior a 0,85. Se prefiere maximizar la cantidad de actividad restaurada al catalizador de hidroprocesado desactivado mediante el método inventivo y, por tanto, se prefiere que la RVA del catalizador restaurado exceda 0,9 y, lo más preferiblemente, que la RVA exceda 0,95.

Los catalizadores de hidroprocesado tratados de acuerdo a los métodos descritos en la presente memoria y los catalizadores restaurados de la invención pueden usarse de forma adecuada para hidrotratar corrientes de hidrocarburos en condiciones de hidrotratamiento como se ha descrito completamente anteriormente en la presente memoria.

- 5 Los siguientes Ejemplos se presentan para ilustrar la invención, pero no deberían considerarse como limitantes del alcance de la invención.

### Ejemplo 1

10 Este Ejemplo 1 describe los tres métodos de laboratorio usados para revitalizar y restaurar la actividad catalítica a un catalizador de hidroprocesado disponible comercialmente que se ha desactivado mediante su uso en el hidrotratamiento de una corriente de destilados.

15 La Muestra A se obtuvo quemando el carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado (la combustión de carbono también puede denominarse regeneración) seguido de una sulfuración. No se produjo un tratamiento intermedio de quelación o calcinación antes de la sulfuración del catalizador de hidroprocesado desactivado regenerado. La muestra B se obtuvo quemando el carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado seguido de un tratamiento de quelación, secado y calcinación antes de un tratamiento de sulfuración. La Muestra C se obtuvo quemando el carbono del catalizador de hidroprocesado desactivado seguido de un tratamiento de quelación y secado antes de un tratamiento de sulfuración. No hubo calcinación intermedia del catalizador tratado con quelante antes de la sulfuración.

20 Una muestra del catalizador de hidroprocesado desactivado se obtuvo de un usuario comercial del catalizador. El catalizador hidroprocesado contenía los componentes de metal de hidrogenación de níquel (aproximadamente 2,6 % en peso) y molibdeno (aproximadamente 14,5 % en peso) y un promotor de fósforo (aproximadamente 3 % en peso) que están soportados sobre un soporte de alúmina. El catalizador de hidroprocesado nuevo es comercializado por Criterion Catalysts & Technologies de Houston, Texas.

25 El catalizador de hidroprocesado desactivado descrito anteriormente fue sometido a una combustión del carbono haciendo pasar aire sobre la muestra de catalizador de hidroprocesado desactivado a una temperatura máxima de 450 °C. La concentración de carbono del catalizador desactivado antes de que el carbono quemado superara el 10 por ciento en peso del peso total del catalizador desactivado y, después de la combustión del carbono, la concentración de carbono fue de aproximadamente 0,13 por ciento en peso. Este catalizador regenerado se usó a continuación para preparar las Muestras A, B y C, tal como se describen a continuación.

#### 30 Muestra A

Una alícuota del catalizador regenerado descrito anteriormente fue sometida a un tratamiento de sulfuración sin un tratamiento de quelación o calcinación intermedio.

35 Para sulfurar el catalizador regenerado, se añadieron 13,5 partes en peso de azufre elemental y se mezclan con 100 partes en peso de catalizador regenerado. A continuación la mezcla se lleva a una temperatura de aproximadamente 120 °C y se mantiene durante un periodo de tiempo suficiente para incorporar el azufre a los poros del catalizador secado.

40 Tras la incorporación del azufre, una mezcla de olefina alfa que contiene olefinas alfa que tienen entre 14 y 30 átomos de carbono se incorporó a los poros del catalizador regenerado con azufre incorporado mediante un proceso de humedad incipiente. La cantidad de olefina alfa añadida al catalizador regenerado con azufre incorporado fue suficiente para llenar aproximadamente el 90 por ciento del volumen de los poros disponibles. El catalizador así preparado fue sometido a continuación a un tratamiento térmico calentando las muestras en una corriente de aire a una temperatura de aproximadamente 260 °C durante un periodo suficiente para proporcionar la Muestra A usada en el ensayo de actividad del Ejemplo 2.

#### Muestra B

45 Para preparar la Muestra B, se sometió una alícuota del catalizador regenerado descrito anteriormente a un tratamiento quelante. La disolución de quelación usada para tratar la muestra de catalizador regenerado comprendía una (1) parte en peso de DTPA, 0,11 partes en peso de hidróxido de amonio, y 10 partes en peso de agua. La muestra regenerada se impregnó con la disolución de quelación mediante un procedimiento de humedad incipiente estándar mediante el cual se relleno aproximadamente el 98 por ciento en volumen del volumen de poros disponibles del catalizador regenerado con la disolución de quelación. El catalizador impregnado y regenerado se dejó entonces envejecer durante un periodo de tiempo de envejecimiento de dos semanas a temperatura ambiente en un recipiente sellado para proporcionar un catalizador envejecido.

55 La muestra de catalizador envejecido fue secada a continuación en aire a una temperatura de aproximadamente 150 °C durante un periodo de aproximadamente 2 horas. Después de la etapa de secado, el catalizador envejecido y secado fue sometido a continuación a condiciones de calcinación, en donde se hizo pasar aire a una temperatura de

aproximadamente 425 °C sobre el catalizador envejecido y secado durante un periodo de dos horas.

5 El catalizador envejecido calcinado y secado resultante fue sometido a continuación a un tratamiento de sulfuración en el que se añaden 13,5 partes en peso de azufre elemental y se mezclan con 100 partes en peso del catalizador envejecido calcinado y secado. La mezcla se llevó entonces a una temperatura de aproximadamente 120 °C y se mantuvo durante un periodo de tiempo suficiente para incorporar el azufre a los poros del catalizador envejecido calcinado y secado.

10 Tras la incorporación de azufre, se incorporó una mezcla de olefinas alfa que contenía olefinas alfa con entre 14 y 30 átomos de carbono en los poros del catalizador envejecido calcinado y secado, con azufre incorporado, mediante impregnación húmeda. La cantidad de la olefina alfa añadida al catalizador envejecido y secado con azufre incorporado fue suficiente para rellenar aproximadamente el 90 por ciento en volumen del volumen de poros disponible. El catalizador así preparado fue sometido a continuación a un tratamiento térmico calentando las muestras en una corriente de aire a una temperatura de aproximadamente 260 °C durante un periodo suficiente para proporcionar la Muestra B usada en el ensayo de actividad del Ejemplo 2.

#### Muestra C

15 Para preparar la Muestra C, se sometió una alícuota del catalizador regenerado descrito anteriormente a un tratamiento de quelación. La disolución de quelación usada para tratar la muestra de catalizador regenerado comprendía una (1) parte en peso de DTPA, 0,11 partes en peso de hidróxido amónico y 10 partes en peso de agua. La muestra regenerada fue impregnada con la disolución de quelación mediante un procedimiento de humedad incipiente estándar, mediante el cual aproximadamente el 98 por ciento en volumen del volumen de poros disponible del catalizador regenerado se rellenó con la disolución de quelación. El catalizador regenerado e impregnado se dejó envejecer entonces durante un periodo de tiempo de envejecimiento de dos semanas a temperatura ambiente en un recipiente sellado para proporcionar un catalizador envejecido.

20 La muestra de catalizador envejecido fue secada entonces en aire a una temperatura de aproximadamente 150 °C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 2 horas. Este secado se llevó a cabo de tal modo que una porción mayoritaria del agente quelante DTPA permaneció sobre el catalizador secado resultante y que una porción mayoritaria del agua fue eliminada del catalizador envejecido.

30 Dicho catalizador envejecido secado fue sometido entonces a un tratamiento de sulfuración, sin someterse a un tratamiento previo de calcinación, mediante el cual 13,5 partes en peso de azufre elemental se añadieron y se mezclaron con 100 partes en peso del catalizador envejecido y secado. A continuación la mezcla se llevó a una temperatura de aproximadamente 120 °C y se mantuvo durante un periodo de tiempo suficiente para incorporar el azufre a los poros del catalizador envejecido secado.

35 Tras la incorporación de azufre, se incorporó a los poros del catalizador envejecido secado y con azufre incorporado una mezcla de olefinas alfa que contenía olefinas alfa con entre 14 y 30 átomos de carbono, mediante impregnación incipiente. La cantidad de olefinas alfa añadida al catalizador envejecido secado y con azufre incorporado fue suficiente para rellenar aproximadamente el 90 por ciento en volumen del volumen de poros disponible. El catalizador así preparado fue sometido entonces a un tratamiento térmico calentando las muestras en una corriente de aire a una temperatura de aproximadamente 260 °C durante un periodo de tiempo suficiente para proporcionar la Muestra C usada en el ensayo de actividad del Ejemplo 2.

#### Ejemplo 2

40 Este Ejemplo 2 describe un procedimiento de ensayo de laboratorio y las corrientes usadas para evaluar la actividad catalítica de las muestras de catalizador descritas en el Ejemplo 1 respecto a la actividad catalítica del catalizador de hidroprocesado nuevo.

45 Las propiedades de las corrientes de alimento usadas para llevar a cabo los ensayos de actividad se presentan en la Tabla 1. Para llevar a cabo los ensayos de actividad, se colocaron 50 cm<sup>3</sup> de la muestra de catalizador relevante en un reactor de ensayos operado en condiciones de reacción de hidrotratamiento. Las condiciones de reacción incluían una temperatura de reacción de aproximadamente 360 °C, una presión total de aproximadamente 11.376 kPa (1650 psi), una velocidad de alimentación tal que la velocidad espacial horaria de líquido fue de aproximadamente 1,5 h<sup>-1</sup>, una relación de hidrógeno-a-aceite de aproximadamente 659 L/L (3700 SCF/bbl) y un tiempo de apertura de aproximadamente 400 h.

50

## ES 2 591 240 T3

Tabla 1. Propiedades de alimento usadas en los ensayos de actividad.

PROPIEDADES DEL ALIMENTO	ALIMENTO
Azufre, % p/p	0,491
Nitrógeno, ppm	1800
Aromáticos, % p/p	31,2
Densidad a 15,6 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,946
TBP (por GC)	
IBP (°F)	317
10 %	471
50 %	587
90 %	691
FBP	790

Los resultados del ensayo de actividad descrito en este Ejemplo 2 se presentan en la Tabla 2.

5 Tabla 2. Actividad Volumétrica Relativa (RVA) de muestras de catalizador desactivado tratadas mediante diversos métodos

		RVA (HDN)
CATALIZADOR NUEVO		1,00
MUESTRA A	Solo regeneración	0,82
MUESTRA B	Regeneración/Quelación/Calcinación	1,00
MUESTRA C	Regeneración/Quelación/No Calcinación	1,09

10 Los resultados presentados en la Tabla 2 demuestran que, en el método para la restauración de la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesado desactivado, se pueden alcanzar mejoras adicionales en la actividad catalítica restaurada mediante el uso de un tratamiento de quelación del catalizador de hidroprocesado desactivado que ha sido regenerado mediante la eliminación del carbono del mismo mediante combustión, es decir, regeneración. Además estos datos demuestran que el catalizador de hidroprocesado desactivado que ha sido regenerado y tratado con un agente de quelación pero que no ha sido sometido a condiciones de calcinación antes de su sulfuración presenta un mayor actividad catalítica restaurada que dicho catalizador regenerado y tratado con quelación pero que ha sido calcinado previamente a la sulfuración. De hecho, los datos demuestran que el  
15 catalizador de hidroprocesado revitalizado preparado mediante la regeneración del catalizador de hidroprocesado desactivado que es tratado con un agente de quelación seguido de sulfuración sin calcinación intermedia tiene una RVA que supera a la del catalizador nuevo.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para restaurar la actividad catalítica a un catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos desactivado, método que comprende:

- 5 poner en contacto con una disolución un catalizador de hidroprocesado no basado en aditivos desactivado, que comprende un componente de metal y un material de soporte, que presenta una actividad catalítica reducida respecto a un catalizador en su estado nuevo antes de su uso, mediante el cual se convierte en dicho catalizador desactivado, en donde dicha disolución comprenden un agente de quelación seleccionado del grupo de compuestos que consiste en ácidos aminocarboxílicos, poliaminas, aminoalcoholes, oximas y polietileniminas y un disolvente, y en donde dicho contacto se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de 40 a 400 horas a una temperatura en el
- 10 rango de 10 °C a 60 °C para proporcionar una actividad catalítica restaurada, dando como resultado un catalizador envejecido que tiene incorporado dicho agente de quelación y dicho disolvente y un componente de metal catalíticamente activo re-dispersado, en donde dicho catalizador de hidroprocesado desactivado contiene una cantidad de dicho agente de quelación en el rango de entre 0,005 moles de agente de quelación por mol de metal activo y 1 mol de agente de quelación por mol de metal activo;
- 15 exponer dicho catalizador envejecido a condiciones que incluyen una temperatura de secado inferior a 250 °C de tal modo que se elimine de dicho catalizador envejecido una porción de dicho disolvente, a la vez que elimina menos del 50 por ciento en peso de dicho agente de quelación de dicho catalizador envejecido, dando como resultado de este modo un catalizador envejecido secado; y
- 20 tratar con azufre dicho catalizador envejecido secado para producir un catalizador restaurado, en donde las condiciones a las que se expone dicho catalizador envejecido antes del tratamiento con azufre de dicho catalizador envejecido secado incluyen una temperatura de exposición máxima que es inferior a una temperatura de calcinación de 400 °C.

2. Un método como el presentado en la reivindicación 1, en donde dicha temperatura de exposición máxima es dicha temperatura de secado que es inferior a 250 °C.

- 25 3. Un método como el presentado en la reivindicación 1, en donde dicho catalizador envejecido secado tiene una concentración de dicho agente de quelación y dicha porción de dicho agente de quelación eliminada de dicho catalizador envejecido es inferior al 25 por ciento en peso del agente de quelación incorporado a dicho catalizador desactivado.

- 30 4. Un método como el presentado en la reivindicación 1, en donde dicha porción de dicho agente de quelación eliminado de dicho catalizador envejecido es inferior al 25 por ciento en peso del agente de quelación incorporado a dicho catalizador desactivado.