

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 906**

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/US2005/001826**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2005 WO05070543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2005 E 05711716 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 1718408**

54 Título: **Un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesamiento gastado**

30 Prioridad:

20.01.2004 US 537502 P

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

02.12.2016

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 2 592 906 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 hidroprocesamiento gastado

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a un método para restaurar la actividad catalítica a un catalizador de hidroprocesamiento gastado.

10 El documento de patente internacional Número de publicación WO 01/02092 describe un procedimiento para la regeneración de un catalizador basado en aditivo usado. La etapa de regeneración se lleva a cabo poniendo en contacto el catalizador basado en aditivo usado con oxígeno a una temperatura de no más de 500° C. El catalizador regenerado resultante tiene más preferiblemente por debajo de 1% en peso de contenido de carbono antes de que se someta a una etapa de rejuvenecimiento por medio del contacto con un aditivo orgánico. El método de la publicación se limita a catalizadores basados en aditivo, y la publicación no reconoce la necesidad de controlar la concentración de carbono en el catalizador regenerado dentro de un intervalo específico con el fin de obtener un mejor beneficio de su rejuvenecimiento. De hecho, esta publicación sugiere que lo mejor es que el contenido de carbono del catalizador regenerado sea lo más bajo posible antes de que experimente el tratamiento de rejuvenecimiento. Esta publicación no da a conocer que la etapa de rejuvenecimiento del catalizador requiere que el aditivo orgánico permanezca en el catalizador durante un período de envejecimiento antes del secado.

20 El documento de patente europea EP 0 541 994 A1 divulga un procedimiento para la regeneración de un catalizador de hidrogenación, que comprende un soporte, un metal del Grupo VI y un metal del Grupo VIII, y que tiene coque depositado sobre el mismo, mediante el control de la combustión oxidativa del coque de manera que no se reduzca el contenido de coque residual a menos de 0,5 por ciento en peso y que se controle dentro del intervalo de 0,5 a 10,0 por ciento en peso. Esta publicación señala que las condiciones de oxidación demasiado severas pueden cambiar negativamente la estructura de los poros, área superficial, y sitios activos del catalizador. La publicación no proporciona datos experimentales que comparen la actividad del catalizador regenerado con la actividad del catalizador fresco, sino que sólo presenta datos comparativos de ciertas propiedades físicas de los dos catalizadores. Además, no se divulga nada en relación con la revitalización de un catalizador gastado utilizando agentes quelantes y la relación entre la eliminación del carbono y un tratamiento de quelación.

30 El documento de patente de Estados Unidos N° 6.239.066 B1 divulga un proceso para mejorar la actividad de un catalizador por tratamiento del mismo con un agente quelante. Hay que señalar que el método de tratamiento puede también usarse para mejorar la actividad de un catalizador gastado. Ejemplos de datos que se presentan en un ejemplo muestran que un catalizador gastado que ha sido ambos, regenerado y después tratado con el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) tiene mejor actividad volumétrica relativa (RVA) mejorada que el catalizador gastado que ha sido solamente regenerado. No se mencionan los niveles de carbono que se encuentran en el catalizador gastado, o el catalizador regenerado, o el catalizador regenerado y tratado.

35 El documento de patente internacional N° WO 95/31280 divulga catalizadores basados en sustratos de alúmina gamma impregnados con un metal catalíticamente activo y un método de fabricación de dichos catalizadores. También divulga un proceso para mejorar la actividad de dichas composiciones catalíticas mojando las composiciones catalíticas con un agente quelante, y envejeciendo el sustrato así mojado, seguido de secado y calcinación.

40 El documento de patente europea EP 1 043 069 A1 divulga un proceso para preparar un catalizador de hidrotratamiento sulfidado en el que el catalizador de hidrotratamiento se somete a una etapa de sulfidación. El catalizador hidrotratante comprende un vehículo que comprende al menos 50% de alúmina, un metal de hidrogenación y un compuesto orgánico.

45 El documento de patente de Estados Unidos 6.218.333 divulga un proceso para la preparación de un catalizador en cuyo proceso el contenido volátil de un soporte impregnado se reduce en presencia de un compuesto que contiene azufre.

Hay una necesidad continua de encontrar mejores métodos para la restauración de la actividad de los catalizadores que han perdido la actividad debido a su uso, en particular, cuando el catalizador es un catalizador de hidrotratamiento de alta actividad gastado.

Compendio de la invención

50 Según esto, se proporciona un método para restaurar la actividad catalítica a un catalizador de hidroprocesamiento gastado en donde el método comprende:

proporcionar dicho catalizador de hidroprocesamiento gastado que tiene una primera concentración de carbono mayor de 3 por ciento en peso;

5 reducir la concentración de carbono de dicho catalizador de hidroprocesamiento gastado para proporcionar de este modo un catalizador reducido en carbono que tiene una segunda concentración de carbono en el intervalo de 0,5 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso por medio del contacto, bajo condiciones de combustión de carbono, del catalizador de hidroprocesamiento gastado con un gas que comprende oxígeno a una temperatura de combustión del carbono en el intervalo de 350° C a 425° C y controlando la cantidad de carbono eliminado de dicho catalizador de hidroprocesamiento gastado a fin de proporcionar dicho catalizador gastado reducido de carbono que tiene dicha segunda concentración de carbono;

poner en contacto dicho catalizador reducido de carbono con una solución que comprende un agente quelante y un disolvente para incorporar dicho agente quelante a dicho catalizador reducido de carbono;

10 someter dicho catalizador reducido de carbono que tiene dicha solución incorporada en él a un tiempo de envejecimiento de 40 a 750 horas para de esta forma proporcionar un catalizador envejecido;

secar dicho catalizador envejecido para eliminar una porción de dicho disolvente de dicho catalizador envejecido para de esta forma proporcionar un catalizador seco, envejecido; y

tratar con azufre dicho catalizador seco, envejecido para proporcionar así dicho catalizador revitalizado.

15 El catalizador que tiene actividad restaurada y aquellos catalizadores fabricados por los métodos mencionados anteriormente pueden usarse en un proceso de hidroprocesamiento que comprende poner en contacto el catalizador de hidroprocesamiento revitalizado con una fuente de hidrocarburos bajo condiciones de hidroprocesamiento.

Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas.

20 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico de la actividad volumétrica relativa de un catalizador de hidrotratamiento revitalizado, que se preparó por el método de la invención por el que un catalizador de hidrotratamiento gastado se trató primero mediante la eliminación de una porción del carbono del mismo seguido de un tratamiento de quelación, como una función del contenido de carbono restante del catalizador de hidrotratamiento gastado después de la etapa de eliminación de carbono.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesamiento que se ha gastado debido a su uso. La invención se refiere además a un método para maximizar la cantidad de actividad catalítica restaurada al catalizador de hidroprocesamiento gastado.

30 El catalizador de hidroprocesamiento de la invención puede ser cualquier catalizador de hidrogenación adecuado, incluyendo los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, que comprendan un componente de metal en un material de soporte. El componente de metal 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 hidroprocesamiento comprenda tanto un componente de metal del Grupo VIB como un componente de metal del Grupo VIII. El catalizador de hidroprocesamiento también puede incluir un promotor tal como un componente de fósforo.

40 El componente de metal del Grupo VIII de la composición de catalizador de hidroprocesamiento son aquellos compuestos de metal o metales del Grupo VIII que, en combinación con los otros componentes de la composición de catalizador, proporcionan de manera adecuada un catalizador de hidroprocesamiento. 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 o bien níquel o cobalto y, más preferiblemente, el metal del Grupo VIII es el cobalto.

45 El componente de metal del Grupo VIII contenido en la composición de catalizador de hidroprocesamiento puede estar en la forma elemental o en la 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 hidroprocesamiento puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6 por ciento en peso del metal elemental basado en el peso total de la composición de catalizador de hidroprocesamiento. Preferiblemente, la concentración de metal del Grupo VIII en la composición de catalizador de hidroprocesamiento está en el intervalo de 0,3% en peso a 5% en peso y, lo más preferiblemente, la concentración está en el intervalo de 0,5% en peso a 4% en peso.

50 El componente de metal del Grupo VIB de la composición de catalizador de hidroprocesamiento son aquellos compuestos de metal o metales del Grupo VIB que, en combinación con los otros elementos de la composición de catalizador de hidroprocesamiento, adecuadamente proporcionan un catalizador de hidroprocesamiento. El metal del Grupo VIB se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en cromo, molibdeno y tungsteno. El metal del

Grupo VIB preferido es o bien molibdeno o cromo y, lo más preferido, es el molibdeno.

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

El material de soporte del catalizador de hidroprocesamiento puede ser cualquier material que adecuadamente proporcione un soporte para los componentes de hidrogenación metálicos del catalizador de hidroprocesamiento incluyendo óxidos refractarios porosos. Ejemplos de posibles óxidos refractarios porosos adecuados incluyen la sílice, magnesita, sílice-titanita, zirconia, sílice-zirconia, titanita, titanita-alúmina, zirconia-alúmina, sílice-titanita, alúmina, sílice-alúmina, y alúmina-silicato. La alúmina puede ser de varias formas, tales como, alúmina alfa, alúmina beta, alúmina gamma, alúmina delta, alúmina eta, alúmina theta, boehmita, o mezclas de las mismas. El óxido refractario poroso preferido es la alúmina amorfa. Entre las alúminas amorfas disponibles, la más preferida es la alúmina gamma.

El óxido refractario poroso generalmente tiene un diámetro promedio de poro en el intervalo de aproximadamente 50 Angstroms a aproximadamente 200 Angstroms, preferiblemente, de 70 Angstroms a 175 Angstroms y, más preferiblemente, de 80 Angstroms a 150 Angstroms. El volumen de poros total del óxido refractario poroso, medido por métodos de porosimetría de mercurio estándares, está en el intervalo de aproximadamente 0,2 cc/gramo a aproximadamente 2 cc/gramo. Preferiblemente, el volumen de los poros está en el intervalo de 0,3 cc/gramo a 1,5 cc/gramo, y, lo más preferiblemente, de 0,4 cc/gramo a 1 cc/gramo. El área de superficie del óxido refractario poroso, medida por el método B.E.T., generalmente excede aproximadamente 100 m²/gramo, y está típicamente en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/gramo.

Un método de la invención se dirige específicamente al tratamiento de un catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad que se ha convertido en un catalizador agotado con el fin de restaurar una parte de la actividad catalítica que se ha perdido normalmente debido al uso o a la deposición de carbono sobre el mismo, o a ambos. Este catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad gastado puede tener una actividad volumétrica relativa (RVA) que está reducida por debajo de su RVA cuando está en un estado fresco, y puede tener una concentración de carbono depositado.

Como se usa el término en este documento, "actividad volumétrica relativa" (RVA) se refiere a la actividad catalítica con respecto a la hidrodesulfuración (HDS) o a la hidrodesnitrogenación (HDN) de un catalizador específico que se ha utilizado en relación con la actividad catalítica del mismo catalizador específico cuando está en su estado fresco, de no usado. Por lo tanto, la RVA del catalizador de referencia fresco, no utilizado es, por definición 1. La RVA del catalizador evaluado puede ser representada por la siguiente fórmula:

$$RVA = \frac{\text{(constante de velocidad para el catalizador evaluado)}}{\text{(constante de Velocidad para el catalizador de referencia fresco)}}$$

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

El catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad es un catalizador de hidroprocesamiento tratado con azufre que comprende un óxido refractario poroso y un componente metálico de hidrogenación y se prepara mediante un método específico que proporciona su alta actividad y otras propiedades deseables. El catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad puede prepararse combinando primero el material de soporte de óxido refractario poroso y al menos un componente de hidrogenación de metal de una manera tal que incluya un compuesto volátil para proporcionar con ello un precursor de catalizador. El compuesto volátil es un compuesto utilizado en la formación del precursor de catalizador, y en general se selecciona del grupo que consiste en agua, disolventes orgánicos, tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, cetonas, ligandos orgánicos, y cualquier combinación de los mismos. El precursor de catalizador, por lo tanto, puede comprender material de soporte de óxido refractario poroso, un componente de hidrogenación de metal, y una concentración de compuesto volátil. Este precursor del catalizador se somete a continuación a una etapa de tratamiento de azufre para incorporar el azufre, ya sea como azufre elemental o como un compuesto de azufre, o una combinación de ambos, en el precursor de catalizador para proporcionar con ello un precursor de catalizador tratado con azufre. La etapa de tratamiento con azufre utilizada para proporcionar el precursor de catalizador tratado con azufre puede incluir la reducción simultánea o posterior de la concentración del compuesto volátil que está en el precursor de catalizador para dar el catalizador de hidrotratamiento de alta actividad.

Los componentes del material de soporte de óxido poroso y de metal de hidrogenación del precursor de catalizador

se combinan utilizando cualquier método adecuado y conocido para la combinación de dichos componentes del catalizador y puede incluir métodos tales como la impregnación, co-amasado, y co-precipitación. Se prefiere, sin embargo, que el material de soporte de óxido refractario poroso primero se forme en partículas, tales como materiales extruidos, pastillas y otros aglomerados, y que los componentes de metal de hidrogenación se incorporen en las partículas por métodos conocidos de impregnación de humedad incipiente.

La solución de impregnación de metal utilizada para incorporar el compuesto o compuestos de metal en el soporte de óxido refractario poroso puede ser la fuente del compuesto volátil y puede incluir, como se mencionó anteriormente, agua, o un compuesto de alcohol, o un disolvente orgánico o una combinación de los mismos. Se prefiere que la solución de impregnación de metal sea una solución acuosa del compuesto de metal. Los compuestos metálicos adecuados para su uso en la formación de la solución de impregnación de metal son aquellos compuestos que son solubles en el disolvente particular utilizado para formar la solución de impregnación y que son convertibles en sulfuro del metal con un tratamiento adicional.

Compuestos de metal del Grupo VIII que pueden ser utilizados en la solución de impregnación de metal pueden incluir, por ejemplo, carbonatos metálicos del Grupo VIII, nitratos metálicos del Grupo VIII, sulfatos metálicos del Grupo VIII, tiocianatos metálicos del Grupo VIII, óxidos metálicos del Grupo VIII y mezclas de cualquiera de dos o más de los mismos.

Compuestos de metal del Grupo VIB que pueden ser utilizados en la solución de impregnación de metal pueden incluir, por ejemplo, óxidos metálicos del Grupo VIB, sulfuros metálicos del Grupo VIB, compuestos de carbonilo del Grupo VIB, compuestos de acetato del Grupo VIB, metales elementales del Grupo VIB en solución y mezclas de cualesquiera de dos o más de los mismos. Para los compuestos metálicos del Grupo VIB preferidos pueden utilizarse compuestos de molibdeno, molibdatos y fosfomolibdato.

La concentración de los compuestos metálicos en la solución de impregnación de metal se selecciona de manera que proporcione la concentración de metal deseada en la composición final del catalizador. Típicamente, la concentración del compuesto metálico en la solución de impregnación está en el intervalo de 0,01 a 100 moles por litro de solución.

El precursor de catalizador que se va a someter además a una etapa de tratamiento de azufre tiene que tener una concentración de compuesto volátil de no menos de 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total del precursor de catalizador, y, en general, la cantidad de compuesto volátil en el precursor de catalizador debe estar en el intervalo de 0,5 por ciento en peso a 25 por ciento en peso. La concentración preferida del compuesto volátil en el precursor de catalizador está en el intervalo de 2 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, y, lo más preferible, está en el intervalo de 4 por ciento en peso a 10 por ciento en peso.

Mientras que antes de su tratamiento de azufre el precursor del catalizador puede, opcionalmente, ser secado con el fin de controlar la concentración de compuesto volátil en el precursor de catalizador dentro de los intervalos mencionados anteriormente, no debe ser sometido a condiciones de temperatura de calcinación antes de la etapa de tratamiento de azufre. Por lo tanto, el precursor de catalizador no se calcina antes de la incorporación en él de azufre o un compuesto de azufre. Las condiciones de temperatura de calcinación son aquellas temperaturas a o superiores a 400° C, y están por lo general en el intervalo de 400° C a 600° C. Por lo tanto, el precursor de catalizador puede estar expuesto a una temperatura de menos de 400° C antes de la etapa de sulfuración; siempre que las condiciones de temperatura no sean tales que la concentración resultante del compuesto volátil en el precursor de catalizador resultante no esté dentro de los intervalos de concentración deseados como se señaló anteriormente. Típicamente, el precursor del catalizador se puede secar en presencia de aire a una temperatura de secado en el intervalo de temperatura ambiente a 400° C, pero, más típicamente, desde 30° C a 250° C.

El precursor de catalizador que tiene una concentración de compuesto volátil dentro del intervalo como se describió anteriormente se somete a una etapa de tratamiento de azufre por la que se incorpora azufre o un compuesto de azufre al precursor de catalizador para proporcionar así el catalizador de hidrotreatmento de alta actividad. Cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica se puede utilizar para tratar el precursor de catalizador con azufre o un compuesto de azufre para producir el catalizador de hidrotreatmento de alta actividad, incluyendo, por ejemplo, los métodos de sulfuración y sulfidación tanto in-situ como ex-situ conocidos. El uso en este documento de términos tales como el tratamiento de azufre o tratamiento con azufre o tratado con azufre u otra terminología de tipo similar se entiende que se refiere a y abarca métodos de sulfuración y métodos de sulfidación y métodos que incluyen la combinación de ambos sulfuración y sulfidación, independientemente de que tales métodos se realicen in-situ (es decir, dentro de una zona del reactor del proceso) o ex-situ (es decir, externo a una zona del reactor de proceso) o por cualquier combinación de métodos de tratamiento in-situ o ex situ.

En un típico método de sulfidación in situ, el precursor de catalizador se coloca en un recipiente de reacción que define una zona de reacción. Una corriente de fluido que contiene un compuesto de azufre se hace pasar sobre el precursor del catalizador y se pone en contacto con el mismo bajo tales condiciones de temperatura adecuadas como para proporcionar un catalizador sulfidado, y, por lo tanto, el catalizador de hidrotreatmento de alta actividad. El compuesto de azufre puede incluir cualquier agente de sulfidación conocido y adecuado, tal como sulfuro de

5 hidrógeno, compuestos orgánicos de azufre que se encuentran típicamente en la alimentación de hidrocarburos de petróleo, y otros compuestos orgánicos de azufre tales como el sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, dimetilmercaptano, butilmercaptano, y disulfuro de carbono. Las temperaturas típicas a las que se pone en contacto la corriente de fluido de sulfuración con el precursor del catalizador pueden estar en el intervalo de 150° C a 400° C, y, más típicamente, desde 200° C a 350° C.

10 En el método de sulfidación ex-situ, el precursor del catalizador se sulfidiza antes de su carga en el recipiente del reactor. El método de sulfidación ex situ puede incluir cualquier número de métodos de sulfidación adecuados que incluyen, por ejemplo, la puesta en contacto del precursor del catalizador con un agente de sulfidación, tal como se mencionó anteriormente, o con un fluido que contiene sulfuro de hidrógeno, en condiciones de temperatura elevada seguido de una etapa de pasivación opcional.

15 La etapa de sulfuración preferida proporciona la incorporación de azufre en el precursor del catalizador poniendo en contacto el precursor del catalizador con azufre elemental en condiciones que hacen que el azufre se incorpore en los poros del precursor del catalizador ya sea por sublimación o por fusión, o por una combinación de ambos. Métodos de sulfuración adecuados para esta incorporación de azufre se describen en detalle en el documento de patente de Estados Unidos N° 5.468.372.

20 Hay dos métodos generales para llevar a cabo la sulfuración del precursor de catalizador con azufre elemental. El método primero y preferido comprende poner en contacto el precursor de catalizador con azufre elemental a una temperatura tal que el azufre elemental se incorpore sustancialmente en los poros del precursor de catalizador por sublimación y/o fusión y, posteriormente, calentar el precursor de catalizador con el azufre así incorporado en presencia de un hidrocarburo olefínico líquido a una temperatura superior a aproximadamente 150° C.

25 El segundo método comprende poner en contacto el precursor de catalizador con una mezcla de azufre elemental en polvo y un hidrocarburo olefínico líquido y calentar la mezcla resultante de olefina, azufre y precursor de catalizador a una temperatura por encima de aproximadamente 150° C. En este procedimiento, la velocidad de calentamiento es suficientemente lenta de manera que el azufre se incorpora en los poros del precursor de catalizador por sublimación y/o fusión antes de alcanzar la temperatura a la que la olefina reacciona para hacer al azufre más resistente a la eliminación por extracción.

30 En el método de sulfuración preferido, el precursor de catalizador se pone en contacto primero con azufre elemental a una temperatura tal que el azufre se incorpora al mismo por sublimación y/o fusión. Mientras que el precursor de catalizador puede ponerse en contacto con el azufre en estado fundido, se prefiere mezclar primero el precursor de catalizador con azufre elemental en polvo y luego calentar la mezcla resultante de azufre y precursor de catalizador por encima de la temperatura a la que se produce la sublimación del azufre.

35 En general, el precursor de catalizador se calienta en la presencia de azufre elemental en polvo a una temperatura mayor de aproximadamente 80° C. Preferiblemente, esta etapa de impregnación de azufre se lleva a cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 90° C a aproximadamente 130° C o más, por ejemplo, hasta el punto de ebullición del azufre de aproximadamente 445° C. Se prefiere que el precursor de catalizador y el azufre se calienten juntos a una temperatura que varía de aproximadamente 105° C a aproximadamente 125° C. Típicamente, el precursor de catalizador y el azufre en polvo se colocan en un mezclador vibratorio o rotatorio y se calientan a la temperatura deseada durante un tiempo suficiente para permitir que el azufre se incorpore en los poros del precursor de catalizador. El período de tiempo para el calentamiento típicamente variará de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 10 horas o más.

40 Las cantidades de azufre usadas dependerán de las cantidades de metal catalítico presente en el precursor de catalizador que tiene que ser convertido en sulfuro. Típicamente, la cantidad de azufre utilizado se determina sobre la base de la cantidad estequiométrica de azufre necesaria para convertir todo el metal en el precursor de catalizador a la forma de sulfuro. Por ejemplo, un precursor de catalizador que contiene molibdeno requeriría dos moles de azufre para convertir cada mol de molibdeno a disulfuro de molibdeno, con determinaciones similares siendo realizadas para otros metales.

45 El precursor de catalizador con azufre incorporado se pone después en contacto con una olefina líquida a una temperatura elevada y período de tiempo tales que la olefina reaccione y proporcione el catalizador de hidrotratamiento de alta actividad. Típicamente, la temperatura de contacto es mayor de aproximadamente 150° C, y, más típicamente, estará el intervalo de aproximadamente 150° C a aproximadamente 350° C, preferiblemente de aproximadamente 200° C a aproximadamente 325° C. Los tiempos de contacto dependerán de la temperatura y la presión de vapor de la olefina, con temperaturas más altas y presiones de vapor más altas requiriendo tiempos más cortos. En general, los tiempos de contacto variarán de aproximadamente 0,1 horas a aproximadamente 10 horas.

50 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 tiene un número de carbonos mayor de seis, preferiblemente mayor de ocho.

55 En una forma de realización del método de sulfuración preferido, el precursor de catalizador se pone en contacto

simultáneamente con ambos, el azufre elemental, preferiblemente en forma de polvo, y el hidrocarburo olefínico. Según este método, se produce primero una mezcla de azufre elemental en polvo y disolvente de hidrocarburo olefínico. Una proporción de aceite a azufre en peso que varía de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 es adecuada, con aproximadamente 2:1 siendo una proporción preferida. La mezcla se puede calentar para promover la mezcla homogénea de los componentes, en particular si el hidrocarburo olefínico no es líquido en condiciones ambientales. Puede añadirse tolueno u otros disolventes de hidrocarburos ligeros para disminuir la viscosidad de la mezcla. También el aumento de calor logra el mismo efecto. Después se añade la mezcla de olefina y azufre a un precursor de catalizador previamente pesado y se mezcla con él. La mezcla de precursor de catalizador, olefina y azufre se calienta a la temperatura de reacción de la olefina de por encima de aproximadamente 150° C. Preferiblemente, la temperatura está en el intervalo de aproximadamente 150° C a aproximadamente 350° C, y, más preferiblemente, de aproximadamente 200° C a aproximadamente 325° C. El tiempo de calentamiento está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 horas.

Un precursor de catalizador sulfurado puede también ser tratado adicionalmente con azufre por sulfidación, ya sea in situ o ex-situ o una combinación de ambos.

Un aspecto significativo del método de la invención es que se dirige a la restauración de la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesamiento, incluyendo un catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad, que se ha perdido como resultado de la utilización del mismo, tal como el uso en condiciones de hidrotratamiento, o la deposición sobre el mismo de carbono. Se entiende que, como se usa en esta solicitud, el término catalizador de hidroprocesamiento se define como siendo lo suficientemente amplio como para incluir el catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad tal como se describe anteriormente en detalle. Por lo tanto, las referencias en este documento a catalizador de hidroprocesamiento también incluyen o abarcan catalizadores de hidroprocesamiento de alta actividad. Se reconoce que los métodos de la invención descritos en este documento son particularmente aplicables al procesamiento de catalizadores de hidrotratamiento de alta actividad debido a sus propiedades únicas y específicas.

El catalizador de hidroprocesamiento puede ser usado en el hidrotratamiento de materias primas de hidrocarburo bajo condiciones de proceso de hidrotratamiento adecuadas. Materias primas de hidrocarburo típicas pueden incluir aceites derivados del petróleo, por ejemplo, destilados atmosféricos, destilados de vacío, destilados craqueados, refinados, aceites hidrotratados, aceites desasfaltados, y cualquier otro hidrocarburo que pueda ser sometido a hidrotratamiento. Más típicamente, la materia prima de hidrocarburo que se trata con el catalizador de hidroprocesamiento es un destilado de petróleo, tal como un destilado de destilación directa o un destilado craqueado con el hidrotratamiento consistente en eliminar el azufre de compuestos que contienen azufre o nitrógeno de compuestos que contienen nitrógeno, o ambos, de la materia prima de hidrocarburo.

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

Las condiciones de hidrotratamiento a las que se somete el catalizador de hidroprocesamiento no son críticas y se seleccionan como se requiera teniendo en cuenta factores tales como el tipo de materia prima de hidrocarburo que se trata y las cantidades de azufre y de nitrógeno contaminantes contenidas en la materia prima de hidrocarburo. Generalmente, el material de materia prima de hidrocarburo se pone en contacto con el catalizador de hidrotratamiento en presencia de hidrógeno bajo condiciones de hidrotratamiento, tales como una temperatura de contacto de hidrotratamiento en general en el intervalo de aproximadamente 150° C (302° F) a aproximadamente 538° C (1000° F), preferiblemente de 200° C (392° F) a 450° C (842° F) y más preferiblemente de 250° C (482° F) a 425° C (797° F).

La presión total de contacto de hidrotratamiento está generalmente en el intervalo de aproximadamente 3447 kPa (500 psia) a aproximadamente 41.369 kPa (6.000 psia), que incluye una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de aproximadamente 3447 kPa (500 psia) a aproximadamente 20.685 kPa (3.000 psia), una velocidad de adición de hidrógeno por volumen de la materia prima de hidrocarburo en el intervalo de aproximadamente 89 m³/m³ (500 SCFB) a aproximadamente 1781 m³/m³ (10.000 SCFB), y una velocidad espacial horaria líquida de hidrotratamiento (LHSV) en el intervalo de aproximadamente 0,2 horas⁻¹ a 5 horas⁻¹. La presión total de contacto de hidrotratamiento preferida está en el intervalo de 3.447 kPa (500 psia) a 17.237 kPa (2.500 psia), más preferiblemente, de 3.447 kPa (500 psia) a 13.790 kPa (2.000 psia), con una presión parcial de hidrógeno preferida de desde 5.516 kPa (800 psia) a 13.790 kPa (2.000 psia), y lo más preferido, de 6.895 kPa (1.000 psia) a 12.411 kPa (1.800 psia). La LHSV está preferiblemente en el intervalo de 0,2 hr⁻¹ a 4 hr⁻¹, y, lo más preferiblemente, de 0,2 a 3 hr⁻¹. La velocidad de adición de hidrógeno está preferiblemente en el intervalo de desde 107 m³/m³ (600 SCFB) a 1425 m³/m³ (8.000 SCFB), y, más preferiblemente, de 125 m³/m³ (700 SCFB) a 1.069 m³/m³ (6.000 SCFB).

El catalizador de hidroprocesamiento gastado tiene una actividad catalítica más baja que la actividad catalítica de tales catalizadores cuando en estado fresco como se refleja en la actividad volumétrica relativa (RVA) inferior a 1.

Generalmente, el catalizador de hidroprocesamiento se considera gastado cuando la RVA es inferior a 0,65 pero consideraciones económicas y de proceso por lo general determinan el punto en el que se considera un catalizador gastado. Por lo tanto, el catalizador de hidroprocesamiento gastado puede tener incluso una RVA de menos de 0,5 e incluso de menos de 0,4.

5 El catalizador de hidroprocesamiento puede llegar a ser gastado por el uso en condiciones de hidrotreatmento, como se describe anteriormente. En general se considera que una de las causas de la pérdida de actividad catalítica se debe a la deposición de material carbonoso en la estructura de poros del catalizador de hidroprocesamiento como resultado de su uso y que el catalizador de hidroprocesamiento gastado puede tener un contenido de carbono generalmente por encima de 3 por ciento en peso con el porcentaje en peso basado en el peso total del catalizador de hidroprocesamiento gastado, incluyendo el carbono y otros componentes depositados sobre el catalizador de hidroprocesamiento. Típicamente, el contenido de carbono del catalizador de hidroprocesamiento gastado está en el intervalo de 5 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, y, más típicamente, el contenido de carbono está en el intervalo de 6 por ciento en peso a 20 por ciento en peso.

15 Una característica importante del método de la invención para maximizar la restauración de la actividad catalítica del catalizador de hidroprocesamiento gastado es que la reducción de carbono de la primera etapa sea tal que proporcione una concentración controlada de carbono sobre el catalizador de hidroprocesamiento gastado de tal manera que cuando se somete a un tratamiento posterior con un agente quelante según el método de la invención se proporcione un catalizador revitalizado que tiene la actividad catalítica restaurada deseada.

20 Se ha encontrado, de forma inesperada, que para obtener el mejor beneficio del tratamiento con el agente quelante hay una cantidad óptima de carbono que debe permanecer en el catalizador de hidroprocesamiento gastado después de la etapa de reducción del carbono. Para proporcionar la mejor mejoría en la restauración de la actividad catalítica del tratamiento de quelación, el catalizador de hidroprocesamiento gastado debe primero tener su contenido de carbono reducido a un nivel que es no menos de aproximadamente 0,5 por ciento en peso para proporcionar con ello un catalizador reducido de carbono, y, generalmente, la concentración de carbono del catalizador reducido de carbono debería estar en el intervalo de 0,5 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso. Para proporcionar una mayor cantidad de actividad catalítica restaurada después del tratamiento de quelación, la concentración de carbono en el catalizador reducido de carbono debería estar en el intervalo de 0,75 por ciento en peso a 2 por ciento en peso, y, preferiblemente, la concentración de carbono está en el intervalo de 1 por ciento en peso a 1,75 por ciento en peso.

30 Si la concentración de carbono del catalizador reducido de carbono se controla dentro del intervalo de concentración requerido según el método de la invención, la actividad catalítica puede ser restaurada para el hidroprocesamiento gastado de una manera que se obtenga un nivel óptimo o máximo de la actividad catalítica restaurada. Esta RVA regenerada maximizada excede, y, preferiblemente, sustancialmente excede, la RVA reducida del catalizador de hidroprocesamiento gastado. Por lo tanto, en general, la RVA regenerada maximizada del catalizador reducido de carbono puede ser mayor de 0,65. Sin embargo, es más deseable que la RVA regenerada maximizada sea tan alta como sea posible, por lo tanto, puede ser mayor de 0,7 e incluso mayor de 0,75. En la mayoría de los casos, el límite superior práctico para la RVA regenerada maximizada es 0,9.

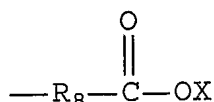
40 Cualquier método adecuado conocido en la técnica se puede utilizar para reducir la concentración de carbono en el catalizador de hidroprocesamiento gastado para proporcionar con ello el catalizador reducido de carbono, pero un método preferido incluye el tratamiento térmico del catalizador de hidroprocesamiento gastado poniéndolo en contacto con un gas que contiene oxígeno, que comprende oxígeno, en condiciones de combustión de carbono adecuados y de una manera controlada con el fin de poner en combustión o quemar u oxidar el carbono que se encuentra en el catalizador de hidroprocesamiento gastado y con el fin de proporcionar el catalizador reducido de carbono que tiene una concentración de carbono reducida, que es menor que la concentración de carbono en el catalizador de hidroprocesamiento gastado.

Es un aspecto particularmente importante del proceso de la invención que la concentración de carbono en el catalizador reducido de carbono sea controlada dentro de los intervalos específicos como se ha indicado anteriormente de manera que cuando el catalizador reducido de carbono se somete a continuación a un tratamiento con el agente quelante la actividad catalítica restaurada esté maximizada.

50 Las condiciones de combustión de carbono requeridas pueden depender de la cantidad de carbono sobre el catalizador de hidroprocesamiento gastado y la concentración de carbono deseada en el catalizador reducido de carbono. Generalmente, el catalizador de hidroprocesamiento gastado se pone en contacto con el gas que contiene oxígeno en condiciones tales que la temperatura del catalizador de hidroprocesamiento gastado no exceda 500° C con un tratamiento térmico adecuado, o la combustión del carbono, la temperatura estará en el intervalo de aproximadamente 300° C a aproximadamente 500° C. La temperatura de combustión de carbono preferida está en el intervalo de 350° C a 425° C.

La concentración de oxígeno del gas que contiene oxígeno puede ser controlada a fin de proporcionar las condiciones de temperatura de combustión de carbono deseadas. El gas que contiene oxígeno es preferentemente el aire, que se pueden diluir con otros gases, por ejemplo, gases inertes tales como nitrógeno, para controlar la

En donde R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo, alqueniilo, y alilo con hasta 10 átomos de carbono y los cuales pueden estar sustituidos con uno o más grupos seleccionados de entre carbonilo, carboxilo, éster, éter, amino, o amida; en donde R₆ y R₇ se seleccionan cada uno independientemente de un grupo alqueniilo con hasta 10 átomos de carbono; en donde n es 0 o 1; y en donde uno o más de R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ tiene la fórmula:



En donde, R₈ es un alqueniilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y en donde X es hidrógeno u otro catión.

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

Se puede usar cualquier medio o método adecuado para poner en contacto el catalizador reducido de carbono con el agente quelante o la solución que tiene una concentración de agente quelante; siempre que, tales medios o el método proporcione la incorporación adecuada o impregnación del agente quelante dentro de los poros del catalizador reducido de carbono. Los ejemplos de métodos adecuados de la aplicación del agente quelante o de la solución quelante al catalizador reducido de carbono pueden incluir la inmersión o la pulverización. Un método preferido para poner en contacto el catalizador reducido de carbono con la solución del agente quelante o la solución quelante es por cualquier método de impregnación adecuado conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, impregnación por humedad incipiente con lo que la cantidad o el volumen de la solución quelante añadida al catalizador reducido de carbono es tal que el volumen total de la solución quelante añadida está en el intervalo de hasta aproximadamente el volumen total de poros del catalizador reducido de carbono a ser impregnado con la solución quelante.

La solución quelante puede ser una solución que comprende el agente quelante y un disolvente que proporciona de manera adecuada la disolución del agente quelante. Posibles disolventes 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 reducido de carbono debería ser tal como para proporcionar la actividad catalítica restaurada deseada como se describe en el presente documento; y, en general, la cantidad es tal como para incorporar en el catalizador reducido de carbono agente quelante en el intervalo 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 grupo VIB descritos anteriormente, que están en el catalizador reducido de carbono. Es más preferido añadir al catalizador reducido de carbono una cantidad de agente quelante que esté en el intervalo de 0,01 a 0,5 moles de agente quelante añadido por mol de metal de hidrogenación en el catalizador reducido de carbono. Lo más preferido, la cantidad de agente quelante añadida al catalizador reducido de carbono está en el intervalo de 0,05 a 0,1 mol de agente quelante añadido por mol de metal de hidrogenación.

Se reconoce que un aspecto importante de la invención es que, mediante la combinación de la etapa de eliminación de carbono, que proporciona una concentración de carbono remanente en el catalizador de carbono reducido controlada dentro de un intervalo crítico específico, con la etapa de tratamiento del agente quelante, se puede proporcionar un catalizador revitalizado con un mayor nivel de actividad catalítica restaurada que la que se proporciona mediante el uso de métodos alternativos para el tratamiento de un catalizador de hidroprocesamiento gastado. Y, adicionalmente, se ha descubierto que con el fin de realizar el beneficio de los pasos combinados de una eliminación de carbono controlada de un catalizador de hidroprocesamiento gastado seguido de un tratamiento con el agente quelante del catalizador reducido de carbono resultante, es esencial para la etapa de tratamiento del agente quelante que incluya un envejecimiento o remojo del catalizador reducido de carbono durante un período de tiempo suficientemente largo. Si este período de tiempo no es lo suficientemente largo, no se reconoce ningún beneficio significativo.

El catalizador reducido de carbono que tiene incorporado en él el agente quelante es, de este modo, envejecido durante un período de tiempo de envejecimiento necesario para proporcionar la mejora de la actividad catalítica restaurada. Se teoriza que se requiere un período suficientemente largo de envejecimiento con el fin de permitir que el quelante reaccione con los metales del catalizador reducido de carbono para formar así quelatos y para permitir la redispersión de los metales. En cualquier caso, hay un tiempo mínimo requerido para el período de envejecimiento antes de que un beneficio adicional significativo se vea en la actividad catalítica restaurada del catalizador reducido de carbono que se trata con el quelante. Este tiempo mínimo de envejecimiento puede depender de la temperatura a la que se lleva a cabo el envejecimiento y el tipo y cantidad, en relación con el catalizador reducido de carbono, del quelante usado.

En general, para que los agentes quelantes de ácido amino carboxílico preferidos obtengan algún beneficio significativo del envejecimiento, es importante, si no esencial, que el período de tiempo de envejecimiento exceda 40

horas. También hay una cantidad máxima de tiempo de envejecimiento por encima de la cual no se consigue un aumento incremental significativo en la actividad catalítica restaurada. El tiempo máximo de envejecimiento es de menos de 750 horas. Por lo tanto, el período de tiempo de envejecimiento para poner en contacto el catalizador reducido de carbono, o para permitir que el agente quelante que se incorpora dentro de los poros del catalizador reducido de carbono permanezca en ellos o en remojo está en el intervalo de 40 horas a 750 horas.

La temperatura de envejecimiento a la cual se conduce al envejecimiento puede ser cualquier temperatura que proporcione el envejecimiento del catalizador con al menos alguna redispersión de los metales del catalizador reducido de carbono y puede estar generalmente en un intervalo alrededor de aproximadamente la temperatura ambiente, por ejemplo, de alrededor de 10° C a aproximadamente 37° C, a aproximadamente 50° C o 60° C.

El catalizador envejecido se somete a continuación a un tratamiento térmico que puede incluir secado o calcinación, o ambos. Pero, se prefiere que el catalizador envejecido no sea sometido a condiciones de calcinación. El secado del catalizador envejecido es para eliminar al menos una porción del disolvente de la solución quelante del catalizador envejecido, mientras que se deja al menos una parte, preferiblemente una parte importante del agente quelante en el catalizador envejecido. En una realización preferida de la invención, es importante que el catalizador envejecido secado incluya en él una cantidad o una concentración de quelante cuando se somete a un tratamiento de azufre, que es similar, si no idéntica, a los tratamientos de azufre descritos anteriormente con respecto a la preparación o fabricación de un catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad.

En el secado del catalizador envejecido es deseable eliminar tan poco del quelante del catalizador envejecido como sea práctico y, por lo tanto, más de aproximadamente 50 por ciento en peso del quelante que se incorpora en el catalizador reducido de carbono, basado en el peso total del quelante incorporado en el catalizador reducido de carbono, permanecerá en el catalizador resultante secado, envejecido. Preferiblemente, la cantidad de agente quelante que queda en el catalizador envejecido, seco excede el 75 por ciento en peso, y, lo más preferiblemente, más del 90 por ciento en peso del quelante añadido originalmente al catalizador reducido de carbono permanece en el catalizador reducido de carbono cuando se somete al tratamiento de sulfuración. Por lo tanto, menos de aproximadamente 50 por ciento en peso del quelante originalmente añadido al catalizador reducido de carbono en el tratamiento de quelación del mismo debería ser eliminado del catalizador envejecido durante la etapa de secado. Preferiblemente, menos de 25 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, menos de 10 por ciento en peso, del quelante incorporado en el catalizador reducido de carbono se elimina del catalizador envejecido cuando se desea.

El secado puede llevarse a cabo por cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica. Típicamente, para secar el catalizador envejecido, aire caliente o cualquier otro gas adecuado, tal como nitrógeno y dióxido de carbono, se hace pasar sobre el catalizador envejecido. La temperatura de secado no debe exceder 200° C, y, puede estar generalmente en el intervalo de 90° C a 180° C. Preferiblemente, la temperatura de secado es de menos de 175° C y puede variar desde 100° C a 175° C. La etapa de secado se controla cuidadosamente a fin de evitar tanto la evaporación como la conversión del quelante o los quelatos.

En una forma de realización preferida de la invención, el catalizador envejecido seco que tiene permaneciendo en el mismo, como se describió anteriormente, quelante o quelato se somete a un tratamiento de azufre con el fin de resulfurar los componentes del metal de hidrogenación que están en forma de óxido. Los tratamientos de azufre del catalizador seco, envejecido son los mismos métodos de tratamiento de azufre que los descritos anteriormente con respecto al tratamiento de azufre del precursor de catalizador en la preparación o la fabricación del catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad.

El catalizador revitalizado de la invención tendrá una actividad catalítica restaurada tal que su RVA es mayor de 0,80, pero, más particularmente, la RVA del catalizador revitalizado es mayor de 0,85. Se prefiere maximizar la cantidad de actividad restaurada a un catalizador de hidroprocesamiento gastado por el método de la invención, y, por lo tanto, se prefiere para la RVA del catalizador revitalizado exceder 0,90 y, lo más preferiblemente, que la RVA exceda 0,95.

Los catalizadores de hidroprocesamiento tratados según los métodos descritos en este documento se pueden utilizar adecuadamente para hidrotratar materias primas de hidrocarburos en condiciones de hidrotratamiento como se describió por completo anteriormente en este documento.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención, pero no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Este Ejemplo 1 describe el método de laboratorio utilizado para revitalizar y restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesamiento disponible en el mercado que se había convertido en gastado a través de su uso en el hidrotratamiento de materia prima de destilados.

Las muestras de catalizador de hidrotratamiento gastado CENTINEL™ DC-2118 de alta actividad se obtuvieron de los usuarios comerciales del catalizador. CENTINEL™ DC-2118 es un catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad que contiene componentes de metal de hidrogenación de cobalto y molibdeno que son soportados sobre

un soporte de alúmina y son comercializado por Criterion Catalysts & Technologies de Houston, Texas. La concentración de carbono de cada muestra A, B, C, D, E, F, G, y H, respectivamente, se presenta en la Tabla 2 a continuación.

5 Cada muestra se sometió a un quemado de carbono haciendo pasar aire sobre la muestra a una temperatura de menos de 400° C. Las condiciones de combustión se controlaron cuidadosamente con el fin de quemar sólo una parte del carbono en cada muestra con el fin de dejar una cantidad residual de carbono en el catalizador gastado con tratamiento térmico resultante, o catalizador reducido de carbono resultante. La concentración de carbono de cada una de las muestras de catalizador reducido de carbono A, B, C, D, E, F, G, y H, respectivamente, se presentan en la Tabla 2 a continuación.

10 Las muestras A, B, C, F, G, y H fueron cada una sometidas a un tratamiento de agente quelante según la invención. La muestra D no se sometió a un tratamiento de agente quelante y la muestra E se trató con un agente quelante, pero no se envejeció según la invención.

15 La solución quelante utilizada para tratar las muestras de catalizador reducido de carbono comprendía una (1) parte en peso de DTPA, 0,11 partes en peso de hidróxido de amonio y 10 partes en peso de agua. Las muestras de catalizador reducido de carbono se impregnaron con la solución quelante por un procedimiento de humedad incipiente estándar por el cual aproximadamente el 98 por ciento en volumen del volumen de poros disponible del catalizador reducido de carbono se llenó con la solución quelante. Cada muestra del catalizador reducido de carbono impregnado fue después bien mezclada y se dejó envejecer durante un período de tiempo de envejecimiento de dos semanas a temperatura ambiente en un recipiente sellado para proporcionar un catalizador envejecido. Las muestras de catalizador envejecido se secaron a continuación en aire a una temperatura de aproximadamente 150° C durante un período de aproximadamente 2 horas. Este secado se llevó a cabo de tal manera que una porción principal del agente quelante DTPA permaneció en el catalizador seco resultante y una gran parte del agua se eliminó del catalizador envejecido.

25 El catalizador seco se sometió después a una etapa de sulfuración. Para sulfurar el catalizador seco, se añadieron 13,5 partes en peso de azufre elemental y se mezclaron con 100 partes en peso del catalizador seco. A continuación, la mezcla se llevó a una temperatura de aproximadamente 120° C y se mantuvo durante un período de tiempo suficiente para incorporar el azufre en los poros del catalizador seco.

30 Después de la incorporación de azufre, se incorporó una mezcla de alfa olefina que contenía alfa-olefinas que tenían de 14 a 30 átomos de carbono dentro de los poros del catalizador seco por la humedad incipiente con azufre incorporado. La cantidad de alfa-olefina añadida al catalizador seco con azufre incorporado, fue suficiente para llenar aproximadamente el 90 por ciento en volumen del volumen de poros disponibles. El catalizador preparado de este modo fue sometido a un tratamiento térmico por calentamiento de las muestras en una corriente de aire a una temperatura de aproximadamente 260° C durante un período suficiente para proporcionar un catalizador revitalizado seco.

35 Cada una de las muestras A, B, C, F, G, y H (es decir, las muestras revitalizadas tratadas según el método de la invención), la muestra D que no se sometió a un tratamiento de agente quelante, y la muestra E que se trató con un agente quelante, pero no se envejeció según la invención, fueron probadas en cuanto a su actividad catalítica según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2.

Ejemplo 2

40 Este Ejemplo 2 describe el procedimiento de pruebas de laboratorio y las materias primas utilizadas para probar la actividad catalítica de las muestras de catalizador revitalizado descritas en el Ejemplo 1 en relación con la actividad catalítica del catalizador de hidroprocesamiento de alta actividad fresco CENTINEL™ DC-2118.

45 Las propiedades de las materias primas usadas en la realización de las pruebas de actividad se presentan en la Tabla 1. Para llevar a cabo las pruebas de actividad, 50 cc de la muestra de catalizador correspondiente se colocó en un reactor de prueba operado bajo condiciones de reacción de hidrotreatmento. Las condiciones de reacción incluyeron una temperatura de reacción de aproximadamente 355° C, presión total de 4.137 kPa (600 psia), una tasa de alimentación tal que la velocidad espacial por hora del líquido fue de 1 hr⁻¹, una relación de hidrógeno a aceite de 214 m³/m³ (1200 SCF/barril) y un tiempo de operación de 500 horas.

Tabla 1. Propiedades de las materias primas utilizadas en las pruebas de actividad

PROPIEDADES DE LAS MATERIAS PRIMAS	MATERIA PRIMA A	MATERIA PRIMA B
Azufre, % en peso	1,83	1,65
Nitrógeno, ppm	291	243
Aromáticos, % en peso	12,7	32,8
Densidad @ 15,6 ^o C, g/cc	0,8534	0,8531
Número de bromos	15,7	4,1
TBP (por CG)		
IBP (^o F)	263	320
10%	395	457
50%	561	559
90%	689	648
FBP	870	704

5 Los resultados de la prueba de actividad descrita en este Ejemplo 2 se presentan en la Tabla 2, y la Figura 1 presenta una representación gráfica de estos resultados. Como puede verse a partir de la presentación de los resultados, en particular demostrado tan dramáticamente por la presentación gráfica de la Figura 1, la restauración de la actividad catalítica para el catalizador de hidroprocesamiento gastado después del tratamiento de quelación se maximiza cuando el contenido de carbono se controla dentro de un intervalo específico antes del tratamiento de quelación.

Tabla 2. Actividad relativa volumétrica del catalizador revitalizado vs .el porcentaje de carbón

MUESTRA	% DE CARBÓN DESPUÉS DEL QUEMADO	RVA	MATERIA PRIMA USADA
CATALIZADOR FRESCO	N/A	1,00	A y B
A	0,14	0,94	A
B	1,2	1,00	B
C	1,29	0,97	A
D	1,29	0,77	A
E	1,29	0,78	A
F	1,9	0,97	B
G	2,02	0,96	B
H	3,03	0,86	A

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para restaurar la actividad catalítica de un catalizador de hidroprocesamiento gastado, dicho método comprende:
- 5 proporcionar dicho catalizador de hidroprocesamiento gastado que tiene una primera concentración de carbono que excede 3 por ciento del peso;
- reducir la concentración de carbono en dicho catalizador de hidroprocesamiento gastado para proporcionar con ello un catalizador reducido de carbono que tiene una segunda concentración de carbono en el intervalo de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a 2,5 por ciento en peso poniendo en contacto bajo condiciones de combustión de carbono dicho catalizador agotado de hidroprocesamiento con un gas que contiene oxígeno a una
- 10 temperatura de combustión en el intervalo de 350° C a 425° C y controlando la cantidad de carbono eliminado de dicho catalizador de hidroprocesamiento gastado a fin de proporcionar dicho catalizador reducido de carbono que tiene dicha concentración segunda de carbono;
- poner en contacto dicho catalizador reducido de carbono con una solución que comprende un agente quelante y un disolvente a fin de incorporar dicho agente quelante a dicho catalizador reducido de carbono;
- 15 envejecer dicho catalizador reducido de carbono que tiene incorporado dentro del mismo dicha solución durante un tiempo de envejecimiento de 40 a 750 horas para de esta forma proporcionar un catalizador envejecido;
- secar dicho catalizador envejecido para eliminar una porción de dicho disolvente de dicho catalizador envejecido para de esta forma proporcionar un catalizador gastado envejecido; y
- tratar con azufre dicho catalizador envejecido, seco para así proporcionar dicho catalizador revitalizado.
- 20 2. Un método según la reivindicación 1, en donde el agente quelante se selecciona del grupo que consiste en ácidos aminocarboxílicos, poliaminas, aminoalcoholes, oximas, y polietileniminas.
3. Un método según la reivindicación 2, en donde dicho disolvente de dicha solución es agua.
4. Un método según la reivindicación 3, en donde el agente quelante se selecciona del grupo que consiste en el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).
- 25 5. Un método según la reivindicación 4, en donde dicha primera concentración de carbono está en el intervalo de 5 por ciento en peso a 25 por ciento en peso y dicha segunda concentración de carbono está en el intervalo de 0,75 por ciento en peso a 1,75 por ciento en peso.
6. Un método según la reivindicación 5, en donde más de 50 por ciento de dicho agente quelante incorporado en dicho catalizador de reducción de carbono permanece en dicho catalizador envejecido, seco.
- 30 7. Un método según la reivindicación 6, en donde dicho agente quelante es el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA); en donde dicha primera concentración de carbono está en el intervalo de 6 por ciento en peso a 20 por ciento en peso; en donde más del 75 por ciento en peso de dicho agente quelante incorporado en dicho catalizador de carbono reducido se encuentra en dicho catalizador envejecido, seco

35

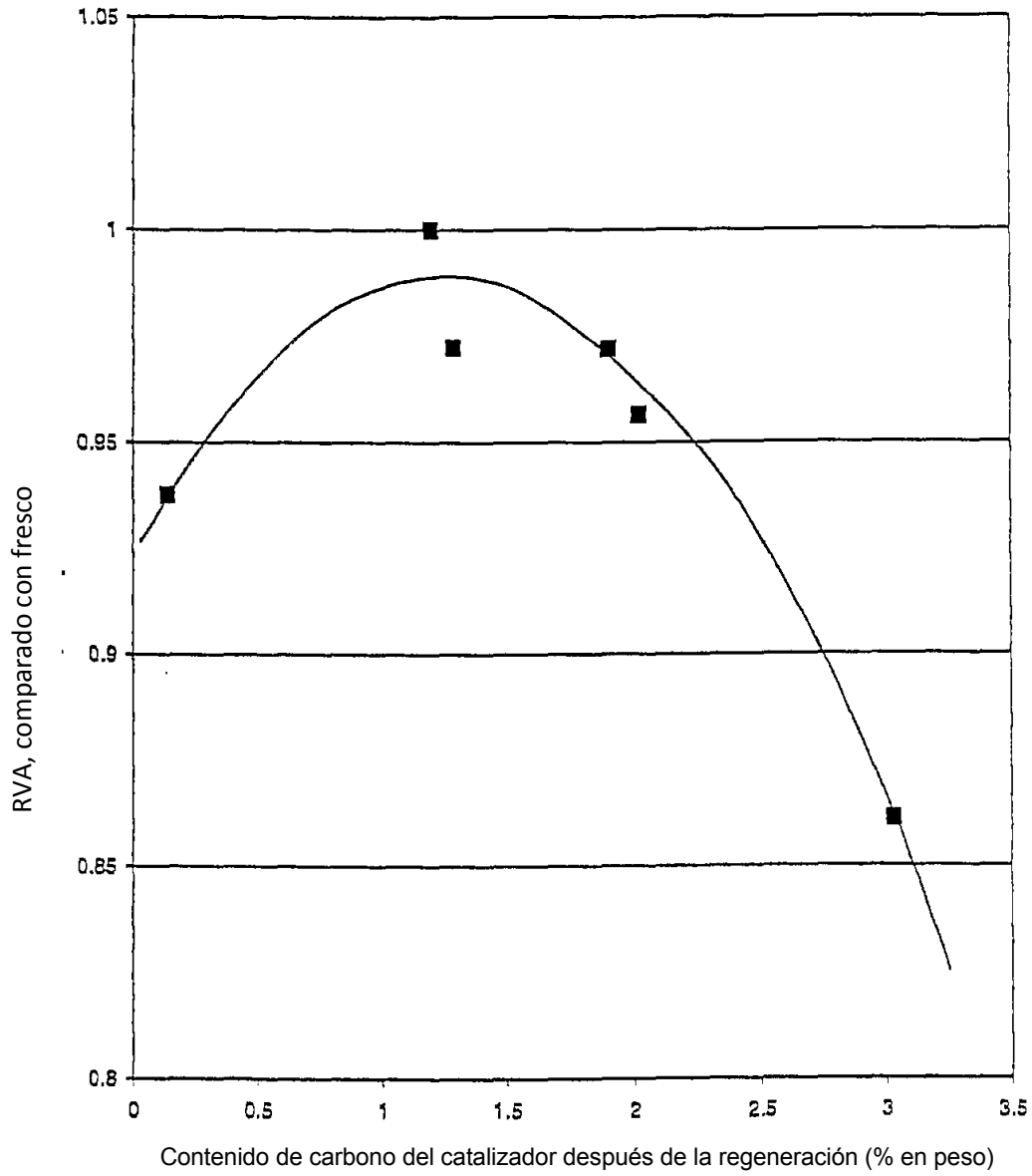


Figura 1