

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 987**

51 Int. Cl.:

B01J 27/19 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01)
C10G 69/04 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2014 E 14306682 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2878651**

54 Título: **Procedimiento de hidrotreatmento de destilado al vacío usando una secuencia de catalizadores**

30 Prioridad:

28.11.2013 FR 1361800

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2017

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

ROY-AUBERGER, MAGALIE;
GUILLON, EMMANUELLE y
GREZAUD, ALINE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 987 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

Procedimiento de hidrotratamiento de destilado al vacío usando una secuencia de catalizadores

5 La presente invención se refiere al campo de los procedimientos de hidrocrackeo y de craqueo catalítico y, más en particular, a un pretratamiento de tales procedimientos mediante hidrotratamiento de una carga del tipo destilado al vacío usando una secuencia de catalizadores. El objeto del procedimiento es la producción de un destilado al vacío desulfurado y desnitrógeno. El procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención está particularmente adaptado para el hidrotratamiento de cargas que comprenden contenidos elevados de nitrógeno.

10 El procedimiento de hidrocrackeo permite convertir fracciones petrolíferas, en particular los destilados al vacío (DV), en productos más ligeros y más reciclables (gasolina, destilados medios). Los destilados al vacío presentan contenidos variables de contaminantes diversos (compuestos sulfurados y nitrogenados en particular): es necesario, por tanto, efectuar una etapa de hidrotratamiento de la carga antes de la etapa de hidrocrackeo propiamente dicha que permitirá romper los enlaces C-C y producir los cortes ligeros previstos. La misma problemática existe para una carga destinada a un procedimiento de craqueo catalítico.

15 El objeto de la etapa de hidrotratamiento, denominada con frecuencia pretratamiento de hidrocrackeo, es la de purificar la carga sin modificar demasiado el peso molecular promedio de la misma. Se trata en particular de eliminar los compuestos sulfurados o nitrogenados contenidos en la misma. Las principales reacciones previstas son la hidrodesulfuración, la hidrodesnitrogenación y la hidrogenación de aromáticos. La composición y el uso de los catalizadores de hidrotratamiento se describen particularmente bien en el artículo de B. S Clausen, H. T. Topsøe, y F. E. Massoth, publicado en *Catalysis Science and Technology*, volumen 11 (1996), Springer-Verlag. Los catalizadores de hidrotratamiento poseen en general funciones hidrodesulfurantes e hidrogenantes a base de sulfuro de metales de los grupos VIB y VIII.

20 La adición de un compuesto orgánico a los catalizadores de hidrotratamiento para mejorar su actividad es ahora bien conocida por el experto en la materia. Numerosas patentes protegen el uso de diferentes gamas de compuestos orgánicos, tales como los mono- o polialcoholes opcionalmente eterificados (WO96/41848, WO01/76741, US4012340, US3954673, EP601722). Catalizadores modificados con monoésteres C2-C14 se describen en las solicitudes de patente EP466568 y EP1046424.

Otras patentes muestran que una secuencia específica de catalizadores en el mismo reactor puede ser ventajosa.

35 Así, la solicitud de patente US2011/0079542 describe que la sustitución de una parte de un catalizador de HDS de referencia en la cabeza del lecho por un catalizador de actividad más baja no modifica los rendimientos de la carga global con relación al 100 % del catalizador de referencia, ya que sobre la primera porción del lecho catalítico la reacción se realiza sobre especies sulfuradas no refractarias y no necesita un catalizador de alto rendimiento.

40 La patente EP 0651041 muestra el interés de unir una secuencia de lechos de catalizadores con formas de partículas diferentes. El documento US2005/247602 describe un procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburos de tipo gasóleo que usa un catalizador másico a base de metales del grupo VIB, VII y Nb en forma de óxido. Este documento describe que los catalizadores másicos que contienen Nb son más activos en el hidrotratamiento que catalizadores soportados convencionales. El documento US45741 20 describe un procedimiento de hidrotratamiento de una carga de hidrocarburos que usa un catalizador que comprende una fase activa de un metal del grupo VIB y del grupo VIII, soportado sobre un soporte amorfo de tipo alúmina o sílice, estando preparado dicho catalizador mediante secado y añadido de un aditivo de acetonitrilo. Este documento describe que tal catalizador secado y con aditivo mejora la actividad catalítica. La presente invención se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento de una carga del tipo destilado al vacío usando una secuencia específica de al menos dos tipos de catalizadores diferentes que permite incrementar la actividad global y la estabilidad global del procedimiento de hidrotratamiento con respecto a un procedimiento de hidrotratamiento que usa una misma cantidad y unas mismas condiciones operativas que uno solo de estos dos tipos de catalizadores.

55 Por "hidrotratamiento" se entiende reacciones que incluyen principalmente la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN) y la hidrogenación de aromáticos (HDA).

60 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la carga se pone en contacto en primer lugar con un primer tipo de catalizador que contiene fósforo y una fase activa en su forma de óxido, es decir, que el primer catalizador se prepara de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos una etapa de calcinación tras la impregnación de las sales metálicas. Este primer tipo de catalizador se denominará "catalizador en forma de óxido" o "catalizador calcinado".

65 A continuación la carga se pone en contacto con un segundo tipo de catalizador el cual se ha preparado mediante introducción de fósforo, de la fase activa y de un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno seguida de una etapa de secado, sin calcinación posterior. Cabe señalar que este segundo tipo de catalizador no se somete a

calcinación y la fase activa, por tanto, no se encuentra en su forma de óxido. Este segundo tipo de catalizador se denominará "catalizador con aditivo".

Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de hidrotreamiento de una carga de hidrocarburos que contiene compuestos nitrogenados con un contenido superior a 250 ppm en peso, preferentemente superior a 500 ppm, y que tiene una temperatura media ponderada superior a 380 °C, que comprende las siguientes etapas:

a) poner en contacto en presencia de hidrógeno dicha carga de hidrocarburos con al menos un primer catalizador que comprende un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo y de una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB en forma de óxido y al menos un metal del grupo VIII en forma de óxido, estando preparado el primer catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos una etapa de calcinación,

b) poner en contacto en presencia de hidrógeno el efluente obtenido de la etapa a) con al menos un segundo catalizador que comprende un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo, una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII, y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno, estando preparado el segundo catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

i) poner en contacto al menos un compuesto de un metal del grupo VIB, al menos un compuesto de un metal del grupo VIII, fósforo y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno con el soporte, de modo que se obtenga un precursor de catalizador,

ii) secar dicho precursor de catalizador obtenido en la etapa i) a una temperatura inferior a 200 °C, sin calcinarlo posteriormente,

de modo que se obtenga un efluente hidrotreadado.

Se ha podido constatar que aunque los catalizadores con un aditivo de un compuesto orgánico tengan generalmente una capacidad de hidrotreamiento mejorada con relación a los catalizadores sin aditivo, estos catalizadores son inhibidos más fácilmente por moléculas nitrogenadas y, en particular por moléculas nitrogenadas básicas contenidas en la carga, que los catalizadores sin aditivo. Esta inhibición tiene como consecuencia la disminución a lo largo del tiempo de la actividad y de la estabilidad del catalizador con aditivo y, por tanto, una disminución de su capacidad de hidrotreamiento.

El presente solicitante ha desarrollado un procedimiento de hidrotreamiento de una carga de tipo destilado al vacío que comprende una secuencia de catalizadores que permite efectuar en primer lugar un hidrotreamiento sobre un catalizador en su forma de óxido (catalizador calcinado), el cual presenta una buena actividad de hidrosulfuración y de hidrodensificación. Este primer tipo de catalizador está particularmente menos inhibido por las moléculas nitrogenadas básicas refractarias y, por tanto, es más activo en la hidrodensificación que un catalizador con aditivo. Esto permite efectuar una hidrodensificación intensa en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención y, por tanto, descargar el catalizador con aditivo de la segunda etapa que se pone en contacto con el efluente que sale de esta primera etapa. El hidrotreamiento se continúa después poniendo en contacto la carga desprovista de una gran parte de sus moléculas nitrogenadas y de una parte de sus moléculas sulfuradas con un catalizador con aditivo particularmente activo en la HDN y la HDS, permitiendo de este modo finalizar el hidrotreamiento. Debido al hecho de que la carga se pone en contacto con el catalizador en forma de óxido antes de ponerlo en contacto con un catalizador con aditivo, el catalizador con aditivo está menos inhibido por las moléculas nitrogenadas y, por tanto, es más activo y estable a lo largo del tiempo. La secuencia específica permite proteger así el catalizador con aditivo muy activo en la HDS/HDN mediante un catalizador en forma de óxido muy activo en la HDN, lo que tiene como consecuencia un aumento de la actividad global y de la estabilidad global de la secuencia catalítica con relación a un sistema catalítico que solo contiene catalizadores con aditivo. De este modo se incrementa la actividad global ya que se puede aumentar la velocidad espacial horaria (el volumen de carga que se puede tratar por unidad de tiempo) o, de forma alternativa, se puede utilizar menos catalizador para tratar el mismo volumen de carga. Asimismo, debido al aumento de la actividad, se puede reducir la temperatura necesaria para alcanzar un contenido deseado de nitrógeno. Igualmente, la estabilidad global aumenta ya que la duración del ciclo es mayor.

El procedimiento de hidrotreamiento de acuerdo con la invención está particularmente adaptado para el hidrotreamiento de cargas que comprenden contenidos elevados de nitrógeno orgánico, tales como cargas obtenidas del craqueo catalítico, del coquizador o de la viscorreducción.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención permite producir un corte de hidrocarburo hidrotreadado, es decir, desprovisto a la vez de posibles compuestos sulfurados y nitrogenados. Los contenidos de compuestos nitrogenados tras el hidrotreamiento son generalmente iguales o inferiores a 300 ppm de nitrógeno, preferentemente inferiores a 200 ppm y, de forma más preferente, inferiores a 100 ppm. Por "ppm de nitrógeno (o de azufre)" para el resto del texto se entiende que son las ppm en peso con respecto al nitrógeno elemental (o el azufre) independiente de cuáles sean las moléculas orgánicas en las que el nitrógeno (o el azufre) estén incluidos. Preferentemente, de acuerdo con el procedimiento de la invención, la conversión de la hidrosulfuración

es superior a un 95 %, preferentemente superior a un 98 %. Preferentemente, de acuerdo con el procedimiento de la invención, la conversión de la hidrodeshidrogenación es superior a un 90 %, preferentemente superior a un 95 %.

5 De acuerdo con una variante, para el catalizador de la etapa a) o b), el metal del grupo VIB se selecciona entre el molibdeno, el tungsteno, y la mezcla de estos dos elementos, y el metal del grupo VIII se selecciona entre el cobalto, el níquel y la mezcla de estos dos elementos.

10 De acuerdo con una variante, para el catalizador de la etapa a) o b), el contenido de metal del grupo VIB está comprendido entre un 5 y un 40 % en peso de óxido de metal del grupo VIB con relación al peso total del catalizador, el contenido de metal del grupo VIII está comprendido entre un 1 y un 10 % en peso de óxido de metal del grupo VIII con relación al peso total del catalizador, y el contenido de fósforo está comprendido entre un 0,1 y un 10 % en peso de P_2O_5 con relación al peso total del catalizador.

15 De acuerdo con una variante, el catalizador de la etapa a) o b) contiene además al menos un dopante seleccionado entre el boro, el flúor y una mezcla de boro y flúor.

20 De acuerdo con una variante, el compuesto orgánico es uno o varios compuestos seleccionados entre un ácido carboxílico, un alcohol, un aldehído, un éster, una amina, un ácido carboxílico aminado, un alcohol aminado, un nitrilo o una amida, preferentemente es uno o varios compuestos seleccionados entre etilenglicol, glicerol, polietilenglicol (con un peso molecular de 200 a 1500), acetofenona, 2,4-pentanodiona, pentanol, ácido acético, ácido maleico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido cítrico, y succinato de dialquilo C1-C4, de forma particularmente preferente comprende al menos la combinación de succinato de dialquilo C1-C4 y ácido acético. De acuerdo con otra variante particularmente preferente, el compuesto orgánico comprende al menos ácido cítrico.

25 De acuerdo con una variante, el catalizador de la etapa a) o b) se somete además a una etapa de sulfuración. De acuerdo con una variante, el contenido de nitrógeno básico en la carga es superior o igual a 60 ppm.

30 De acuerdo con una variante, cada una de las etapas a) y b) se efectúa a una temperatura comprendida entre 200 y 450 °C, a una presión comprendida entre 0,5 y 30 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 y 20 h^{-1} y con una relación hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida que está comprendida ventajosamente entre 50 l/l y 2000 l/l.

35 De acuerdo con una variante, la etapa a) se efectúa en una primera zona que contiene el primer catalizador que ocupa un volumen V1, y la etapa b) se efectúa en una segunda zona que contiene el segundo catalizador que ocupa un volumen V2, estando comprendida la distribución de volúmenes V1/V2 entre un 10 % en volumen / 90 % en volumen y un 50 % en volumen / 50 % en volumen, respectivamente, de la primera zona y la segunda zona.

De acuerdo con una variante, la etapa i) de la etapa b) comprende las etapas sucesivas siguientes:

40 i') impregnar un soporte amorfo a base de alúmina con al menos una solución que contiene al menos un metal del grupo VIB, al menos un metal del grupo VIII y dicho fósforo a fin de obtener un soporte impregnado,
 i'') secar el soporte impregnado obtenido en la etapa i') a una temperatura inferior a 180 °C sin calcinación posterior a fin de obtener un soporte impregnado secado,
 45 i''') impregnar el soporte impregnado secado obtenido en la etapa i'') con una solución de impregnación que comprende al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno a fin de obtener un precursor catalítico impregnado,
 i''') dejar madurar el precursor catalítico impregnado obtenido en la etapa i''') a fin de obtener dicho precursor de catalizador.

50 De acuerdo con una variante, el efluente obtenido en la etapa a) se somete a una etapa de separación que permite separar una fracción pesada y una fracción ligera que contiene el H_2S y el NH_3 formados durante la etapa a), introduciendo seguidamente dicha fracción pesada en la etapa b).

55 La invención se refiere también a un procedimiento de hidrocrackeo que usa el procedimiento de hidrotreamiento de acuerdo con la invención, en el que se pone en contacto, en presencia de hidrógeno y en las condiciones operativas de hidrocrackeo, dicho efluente hidrotreatado con al menos un catalizador de hidrocrackeo a fin de obtener un efluente hidrocrackeado.

60 La invención se refiere también a un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado que usa el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que se pone en contacto, en las condiciones operativas de craqueo catalítico, dicho efluente hidrotreatado con al menos un catalizador de craqueo catalítico a fin de obtener un efluente craqueado.

Descripción detallada

La carga y las condiciones de operación

5 La carga de hidrocarburos tratada de acuerdo con el procedimiento de hidrotratamiento de la invención presenta una temperatura media ponderada (TMP) superior a 380 °C. La TMP se define a partir de la temperatura a la cual destila el 5 %, el 50 % y el 70 % del volumen de la carga de acuerdo con la fórmula siguiente: $TMP = (T_{5\%} + 2 \times T_{50\%} + 4 \times T_{70\%}) / 7$. La TMP se calcula a partir de valores de destilación simulada. La TMP de la carga es superior a 380 °C y preferentemente inferior a 600 °C y, de forma más preferente, inferior a 580 °C. La carga de hidrocarburos tratada tiene por lo general un intervalo de destilación comprendido entre 250 °C y 600 °C, preferentemente entre 300 °C y 580 °C.

15 En el siguiente texto, los presentes autores denominarán convencionalmente a esta carga “destilado al vacío”, si bien esta designación no tiene ningún carácter restrictivo. A cualquier carga de hidrocarburos que contenga azufre y compuestos hidrogenados inhibidores del hidrotratamiento y una TMP similar a la de un corte de destilado al vacío se le puede aplicar el procedimiento objeto de la presente invención. La carga de hidrocarburos puede ser de cualquier naturaleza química, es decir, puede poseer cualquier distribución entre las diferentes familias químicas, particularmente parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

20 Dicha carga de hidrocarburos comprende moléculas orgánicas nitrogenadas y/o sulfuradas. Las moléculas orgánicas nitrogenadas son o bien básicas, como las aminas, anilinas, piridinas, acridinas, quinoleínas y derivados de las mismas, o bien neutras como, por ejemplo, los pirroles, indoles, carbazoles y derivados de los mismos. Las moléculas nitrogenadas básicas son en particular las que inhiben los catalizadores de hidrotratamiento y, especialmente, los catalizadores con aditivo.

25 El contenido de nitrógeno es superior o igual a 250 ppm, este está comprendido preferentemente entre 500 y 10 000 ppm en peso, de forma más preferente entre 700 y 4000 ppm en peso y, de forma aún más preferente, entre 1000 y 4000 ppm. El contenido de nitrógeno básico representa al menos un cuarto del contenido de nitrógeno global (nitrógeno). El contenido de nitrógeno básico es generalmente superior o igual a 60 ppm, de forma más preferente, entre 175 y 1000 ppm en peso y, de forma aún más preferente, entre 250 y 1000 ppm.

30 El contenido de azufre en la carga está comprendido generalmente entre un 0,01 y un 5 % en peso, de forma más preferente entre un 0,2 y un 4 % en peso y, de forma aún más preferente, entre un 0,5 y un 3 % en peso.

35 De forma ventajosa dicha carga de hidrocarburos puede contener opcionalmente metales, en particular níquel y vanadio. El contenido acumulado de níquel y vanadio de dicha carga de hidrocarburos, tratada según el procedimiento de hidrocrackeo de acuerdo con la invención, es preferentemente inferior a 1 ppm en peso.

40 El contenido de asfaltenos de dicha carga de hidrocarburos es generalmente inferior a 3000 ppm, de forma preferente inferior a 1000 ppm y, de forma aún más preferente, inferior a 200 ppm.

45 La carga tratada contiene generalmente resinas, preferentemente el contenido de resinas es superior a un 1 % en peso, de forma más preferente superior a un 5 % en peso. La medición del contenido de resinas se efectúa de acuerdo con la norma ASTM D 2007-11.

50 Dicha carga de hidrocarburos se selecciona ventajosamente entre los LCO o los HCO (*Light Cycle Oil* o *Heavy Cycle Oil* según la terminología inglesa, es decir, gasóleos ligeros o pesados obtenidos de una unidad craqueo catalítico), los destilados al vacío, por ejemplo, gasóleos obtenidos de la destilación directa de crudo o de unidades de conversión tales como la de craqueo catalítico, el coquizador o la de viscorreducción, las cargas procedentes de unidades de extracción de aromáticos, de bases lubricantes u obtenidas del desparafinado con disolvente de bases lubricantes, los destilados procedentes de procedimientos de desulfuración o de hidroconversión en lecho fijo o en lecho burbujeante de residuos atmosféricos y/o de residuos al vacío y/o de aceites desasfaltados o, incluso, la carga puede ser un aceite desasfaltado o puede comprender aceites vegetales o incluso puede proceder de la conversión de cargas obtenidas de biomasa. Dicha carga de hidrocarburos tratada de acuerdo con el procedimiento de hidrocrackeo de la invención puede ser incluso una mezcla de dichas cargas previamente citadas.

55 El procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa en uno, dos o varios reactores. Por lo general se efectúa en un lecho fijo.

60 Cuando el procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa en dos reactores, la etapa a) se puede efectuar en el primer reactor atravesado por la carga, después la etapa b) se puede efectuar en el segundo reactor colocado aguas abajo del primer reactor. Opcionalmente, el efluente de la etapa a) que sale del primer reactor se puede someter a una etapa de separación que permite separar una fracción ligera, que contiene en particular el H₂S y el NH₃ formados durante el hidrotratamiento de la etapa a), de una fracción pesada que contiene los hidrocarburos parcialmente hidrotratados. La fracción pesada obtenida tras la etapa de separación se introduce a continuación en el segundo reactor permitiendo efectuar la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención. La etapa de

separación se puede llevar a cabo mediante destilación, separación instantánea o cualquier otro método conocido por el experto en la materia.

5 Cuando el procedimiento se efectúa en un único reactor, la etapa a) se lleva a cabo en una primera zona que contiene el primer catalizador que ocupa un volumen V1, y la etapa b) se efectúa en una segunda zona que contiene el segundo catalizador que ocupa un volumen V2. El porcentaje en volumen de la primera zona que contiene el catalizador en forma de óxido de la etapa a) con relación al volumen total de las zonas es preferentemente de al menos un 10 % en volumen. El porcentaje en volumen de la primera zona que contiene el catalizador en forma de óxido de la etapa a) se ajusta a fin de maximizar la conversión de los compuestos nitrogenados inhibidores, denominados básicos. La distribución de volúmenes V1/V2 está comprendida preferentemente entre un 10 % en volumen / 90 % en volumen y un 50 % en volumen / 50 % en volumen, respectivamente, de la primera zona y la segunda zona.

15 Los metales del grupo VIB o del grupo VIII usados para formar la fase activa de los catalizadores de la etapa a) o b) pueden ser idénticos o diferentes en cada una de las etapas a) o b).

20 Las condiciones operativas empleadas en las etapas a) o b) del procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención son generalmente las siguientes: la temperatura está comprendida ventajosamente entre 200 y 450 °C y, preferentemente entre 300 y 400 °C, la presión está comprendida ventajosamente entre 0,5 y 30 MPa y, preferentemente, entre 5 y 20 MPa, la velocidad espacial horaria (definida como la relación del caudal volumétrico de carga respecto al volumen del catalizador por hora) está comprendida ventajosamente entre 0,1 y 20 h⁻¹ y, preferentemente, entre 0,2 y 5 h⁻¹, y la relación hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida está comprendida ventajosamente entre 50 l/l y 2000 l/l. Las condiciones operativas pueden ser idénticas o diferentes en las etapas a) y b). Preferentemente son idénticas.

Etapa a): Hidrotratamiento con un catalizador en forma de óxido

30 De acuerdo con la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención, se pone en contacto en presencia de hidrógeno dicha carga de hidrocarburos con al menos un primer catalizador que comprende un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo y de una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB en forma de óxido y al menos un metal del grupo VIII en forma de óxido, estando preparado el primer catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos una etapa de calcinación.

35 El catalizador usado en la etapa a) de acuerdo con la invención está compuesto por un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo y de una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB en forma de óxido y al menos un metal del grupo VIII en forma de óxido.

40 De forma general, el contenido total de metal del grupo VIB y de metal del grupo VIII es superior a un 6 % en peso y, preferentemente, entre un 10 y un 50 % en peso de óxidos de los metales de los grupos VIB y VIII con relación al peso total del catalizador.

45 El contenido de metal del grupo VIB está comprendido entre un 5 y un 40 % en peso, preferentemente entre un 8 y un 35 % en peso y, más preferentemente, entre un 10 y un 30 % en peso de óxido de metal o metales del grupo VIB con relación al peso total del catalizador.

50 El contenido de metal del grupo VIII está comprendido entre un 1 y un 10 % en peso, preferentemente entre un 1,5 y un 9 % en peso y, de forma más preferente, entre un 2 y un 8 % en peso de óxido de metal del grupo VIII con relación al peso total del catalizador.

El metal del grupo VIB presente en la fase activa del catalizador usado en el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre el molibdeno, el tungsteno, y la mezcla de estos dos elementos y, más preferentemente, el metal del grupo VIB es el molibdeno.

55 El metal del grupo VIII presente en la fase activa del catalizador usado en el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre el cobalto, el níquel y la mezcla de estos dos elementos. De forma más preferente, el metal del grupo VIII es el níquel.

60 Preferentemente, la fase activa del catalizador usado en la etapa a) se selecciona entre el grupo formado por la combinación de los elementos níquel-molibdeno, níquel-cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno o níquel-molibdeno-tungsteno. De forma más preferente, la fase activa del catalizador usado en la etapa a) es la combinación de los elementos níquel-molibdeno.

65 La relación molar del metal del grupo VIII con respecto al metal del grupo VIB en el catalizador en forma de óxido preferentemente está comprendida entre 0,1 y 0,8, preferentemente comprendida entre 0,15 y 0,6 y, de forma aún más preferente, entre 0,2 y 0,5.

Dicho catalizador de la etapa a) comprende también fósforo como dopante. El dopante es un elemento añadido que no presenta por sí mismo ningún carácter catalítico pero que aumenta la actividad catalítica de la fase activa.

5 El contenido de fósforo en dicho catalizador de la etapa a) está comprendido preferentemente entre un 0,1 y un 10 % en peso de P_2O_5 , preferentemente entre un 0,2 y un 8 % en peso de P_2O_5 y, de forma más preferente, entre un 0,3 y un 8 % en peso de P_2O_5 .

10 La relación molar del fósforo con respecto al metal del grupo VIB en el catalizador de dicha etapa a) es superior o igual a 0,05, preferentemente superior o igual a 0,07 y, de forma más preferente, está comprendida entre 0,08 y 0,5.

Ventajosamente, el catalizador usado en la etapa a) de acuerdo con la invención puede contener además al menos un dopante seleccionado entre el boro, el flúor y una mezcla de boro y flúor.

15 Cuando el catalizador de hidrot ratamiento contiene boro como dopante, el contenido de boro en dicho catalizador en forma de óxido de dicha etapa a) está comprendido preferentemente entre un 0,1 y un 10 % en peso de óxido de boro, preferentemente entre un 0,2 y un 7 % en peso de óxido de boro y, de forma más preferente, entre un 0,2 y un 5 % en peso de óxido de boro.

20 Cuando el catalizador de hidrot ratamiento contiene flúor como dopante, el contenido de flúor en dicho catalizador en forma de óxido obtenido de dicha etapa a) está comprendido preferentemente entre un 0,1 y un 10 % en peso de flúor, preferentemente entre un 0,2 y un 7 % en peso de flúor y, de forma más preferente, entre un 0,2 y un 5 % en peso de flúor.

25 El soporte amorfo de dicho precursor catalítico es a base de alúmina, es decir, contiene más de un 50 % de alúmina y, de forma general, contiene solamente alúmina o sílice-alúmina tal como se define más adelante en el presente documento y, opcionalmente, metales y/o el dopante o los dopantes, que se han introducido separadamente de las impregnaciones (introducidos, por ejemplo, durante la preparación (amasado, peptización...) del soporte o el conformado del mismo. El soporte se obtiene tras el conformado (extrusión, por ejemplo) y la calcinación, en general entre 300 y 600 °C.

30 En un caso preferente, el soporte amorfo es una alúmina y, preferentemente, una alúmina extruída.

35 Preferentemente, la alúmina es alúmina gamma. De forma particularmente preferente, el soporte está constituido por una alúmina y, preferentemente, por una alúmina gamma.

40 En otro caso preferente, el soporte amorfo es una sílice-alúmina que contiene al menos un 50 % de alúmina. El contenido de sílice en el soporte es de al menos un 50 % en peso, lo más frecuente inferior o igual al 45 % en peso, preferentemente inferior o igual al 40 % en peso. De forma particularmente preferente, el soporte está constituido por una sílice-alúmina.

45 El volumen poroso del soporte amorfo está generalmente comprendido entre 0,1 cm^3/g y 1,5 cm^3/g , preferentemente comprendido entre 0,4 cm^3/g y 1,1 cm^3/g . El volumen poroso total se mide mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de mojado de 140°, tal como la descrita en Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. "Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999, por ejemplo, por medio de un aparato modelo Autopore III® de la marca Micromeritics®.

50 La superficie específica del soporte amorfo está comprendida generalmente entre 5 m^2/g y 350 m^2/g , preferentemente entre 10 m^2/g y 300 m^2/g . La superficie específica se determina en la presente invención mediante el método B.E.T., método descrito en la misma publicación anteriormente citada.

Dicho soporte amorfo se presenta ventajosamente en forma de polvo, o se conforma en perlas, extruídos, pastillas o aglomerados irregulares y no esféricos cuya forma específica puede resultar de una etapa de trituración. De forma muy ventajosa, dicho soporte se presenta en forma de extruídos.

55 La preparación de un catalizador en forma de óxido nuevo usado en la etapa a) se puede efectuar mediante cualquier método bien conocido por el experto en la materia.

60 Los metales del grupo VIB y del grupo VIII de dicho catalizador se pueden introducir ventajosamente en el catalizador a diversos niveles de la preparación y de diversas maneras. Dichos metales del grupo VIB y del grupo VIII se pueden introducir ventajosamente en parte durante el conformado de dicho soporte o, preferentemente, tras este conformado.

65 En el caso en el que los metales del grupo VIB y del grupo VIII se introducen en parte durante el conformado de dicho soporte amorfo, estos se pueden introducir en parte solamente en el momento del amasado con un gel de alúmina seleccionado como matriz, siendo introducidos, por tanto, el resto de los metales posteriormente. De forma preferente, cuando los metales del grupo VIB y del grupo VIII se introducen en parte en el momento del amasado, la

proporción del metal del grupo VIB introducida a lo largo de esta etapa es inferior o igual a un 20 % de la cantidad total del metal del grupo VIB introducida sobre el catalizador final y la proporción del metal del grupo VIII introducida a lo largo de esta etapa es inferior o igual a un 50 % de la cantidad total del metal del grupo VIII introducida sobre el catalizador final. En el caso en el que los metales del grupo VIB y del grupo VIII se introducen al menos en parte y, preferentemente, en su totalidad, tras el conformado de dicho soporte amorfo, la introducción de los metales del grupo VIB y del grupo VIII sobre el soporte amorfo se puede efectuar ventajosamente mediante una o varias impregnaciones en exceso de solución sobre el soporte amorfo o, preferentemente, mediante una o varias impregnaciones secas y, de forma preferente, mediante una única impregnación seca de dicho soporte amorfo, usando soluciones acuosas u orgánicas que contienen precursores de los metales. La impregnación seca consiste en poner en contacto el soporte con una solución que contiene al menos un precursor de dicho metal (o metales) del grupo VIB y/o del grupo VIII, cuyo volumen es igual al volumen poroso del soporte que se va a impregnar. El disolvente de la solución de impregnación puede ser agua o un compuesto orgánico tal como un alcohol. Preferentemente, se usa una solución acuosa como solución de impregnación.

De forma muy preferente, los metales del grupo VIB y del grupo VIII se introducen en su totalidad tras el conformado de dicho soporte amorfo, mediante una impregnación seca de dicho soporte con una solución de impregnación acuosa que contiene las sales precursoras de los metales. La introducción de los metales del grupo VIB y del grupo VIII se puede efectuar también de forma ventajosa mediante una o varias impregnaciones del soporte amorfo con una solución que contiene las sales precursoras de los metales. En el caso en el que los metales se introducen en varias impregnaciones de las sales precursoras correspondientes, se efectúa generalmente una etapa de secado intermedio del catalizador, a una temperatura comprendida entre 50 y 180 °C, de forma preferente entre 60 y 150 °C y, de forma más preferente, entre 75 y 130 °C.

De forma preferente, el metal del grupo VIB se introduce a la vez que el metal del grupo VIII, independientemente del modo de introducción.

Los precursores de molibdeno que se pueden usar son bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de molibdeno, se pueden usar los óxidos y los hidróxidos, los ácidos molibdicos y sus sales, en particular las sales de amonio tales como el molibdato de amonio, el heptamolibdato de amonio, el ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) y sus sales y, opcionalmente, el ácido silicomolibdico ($H_4SiMo_{12}O_{40}$) y sus sales. Las fuentes de molibdeno pueden ser también cualquier heteropolicompuerto de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido, Dawson, Anderson, Strandberg, por ejemplo. Se usa preferentemente el trióxido de molibdeno y los heteropolicompuertos de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido y Strandberg.

Los precursores de tungsteno que se pueden usar son bien conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de tungsteno, se pueden usar los óxidos y los hidróxidos, los ácidos tungsticos y sus sales, en particular las sales de amonio tales como el tungstato de amonio, el metatungstato de amonio, el ácido fosfotungstico y sus sales y, opcionalmente, el ácido silicotungstico ($H_4SiW_{12}O_{40}$) y sus sales. Las fuentes de tungsteno pueden ser también cualquier heteropolicompuerto de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido, Dawson, por ejemplo. Se usan preferentemente los óxidos y las sales de amonio tal como el metatungstato de amonio o los heteropolianiones de tipo Keggin, Keggin lacunar o Keggin sustituido.

Los precursores de cobalto que se pueden usar se seleccionan ventajosamente entre los óxidos, los hidróxidos, los hidroxicarbonatos, los carbonatos y los nitratos, por ejemplo. El hidróxido de cobalto y el hidroxicarbonato de cobalto se usan de forma preferente.

Los precursores de níquel que se pueden usar se seleccionan ventajosamente entre los óxidos, los hidróxidos, los hidroxicarbonatos, los carbonatos y los nitratos, por ejemplo. El oxihidróxido de níquel y el carbonato de níquel se usan de forma preferente.

Del mismo modo, el fósforo se puede introducir ventajosamente en el catalizador a diversos niveles de la preparación y de diversas maneras. Dicho fósforo se puede introducir ventajosamente durante el conformado de dicho soporte amorfo o, preferentemente, tras este conformado. Se puede introducir, por ejemplo, justo antes o justo después de la peptización de la matriz seleccionada, tal como, por ejemplo, y preferentemente, el oxihidróxido de aluminio (bohemita), precursor de la alúmina. También puede ser ventajoso introducirlo solo o mezclado con al menos uno de los metales del grupo VIB y VIII.

Dicho fósforo se introduce preferentemente mezclado con los precursores de los metales del grupo VIB y del grupo VIII, en su totalidad o en parte sobre el soporte amorfo conformado, preferentemente alúmina o sílice-alúmina en forma extruída, mediante una impregnación seca de dicho soporte amorfo con una solución que contiene los precursores de los metales y el precursor del fósforo.

La fuente de fósforo preferente es el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , aunque también son adecuados sales y ésteres del mismo tales como fosfatos de amonio. El fósforo se puede introducir también al mismo tiempo que el elemento o elementos del grupo VIB en forma de heteropolianiones de Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido o de tipo Strandberg.

Ventajosamente, el catalizador usado en la etapa a) de acuerdo con la invención puede contener además al menos un dopante seleccionado entre el boro, el flúor y una mezcla de boro y flúor. La introducción de este dopante se puede efectuar del mismo modo que la introducción del fósforo a diversos niveles de la preparación y de diversas maneras. Se puede introducir, al menos en parte, durante la preparación del soporte (conformado incluido). También puede ser ventajoso introducirlo solo o mezclado con el fósforo o al menos uno de los precursores de los metales del grupo VIB y VIII. Se introduce preferentemente mezclado con los precursores de los metales del grupo VIB y del grupo VIII y el fósforo, en su totalidad o en parte sobre el soporte amorfo conformado, preferentemente alúmina o sílice-alúmina en forma extruída, mediante una impregnación seca de dicho soporte amorfo con una solución que contiene los precursores de los metales, el precursor del fósforo y el precursor o precursores del dopante seleccionado entre el boro y/o el flúor.

La fuente de boro puede ser el ácido bórico, preferentemente el ácido ortobórico H_3BO_3 , el diborato o el pentaborato de amonio, el óxido de boro, los ésteres bóricos. El boro se puede introducir, por ejemplo, mediante una disolución de ácido bórico en una mezcla de agua/alcohol o incluso en una mezcla de agua/etanolamina.

Las fuentes de flúor que se pueden usar son bien conocidas por el experto en la materia. Por ejemplo, los aniones fluoruro se pueden introducir en forma de ácido fluorhídrico o de sales del mismo. Esas sales se forman con metales alcalinos, amonio o un compuesto orgánico. En este último caso, la sal se forma ventajosamente en la mezcla de reacción por la reacción entre el compuesto orgánico y el ácido fluorhídrico. El flúor se puede introducir, por ejemplo, mediante impregnación de una solución acuosa de ácido fluorhídrico, o de fluoruro de amonio o, incluso, de bifluoruro de amonio.

En un modo preferente, el procedimiento de preparación del catalizador de la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas siguientes:

a') impregnar una solución que contiene al menos un precursor del metal del grupo VIB, al menos un precursor del metal del grupo VIII, fósforo, opcionalmente otro dopante seleccionado entre el boro y/o el flúor, sobre un soporte amorfo a base de alúmina,

a'') secar opcionalmente el soporte impregnado obtenido de la etapa a'),

a''') calcinar el soporte impregnado y opcionalmente secado, a fin de transformar los precursores de los metales del grupo VIB y del grupo VIII en óxidos.

La etapa a') de impregnación se efectúa de acuerdo con las variantes descritas anteriormente. De forma más preferente, los metales del grupo VIB y del grupo VIII, el fósforo y, opcionalmente, otro dopante seleccionado entre el boro y/o el flúor se introducen en su totalidad tras el conformado de dicho soporte amorfo, mediante una impregnación seca de dicho soporte con una solución de impregnación acuosa que contiene las sales precursoras de los metales, del fósforo y, opcionalmente, del dopante seleccionado entre el boro y/o el flúor.

El secado de la etapa a'') se efectúa generalmente a una temperatura comprendida entre 50 y 180 °C, preferentemente entre 60 y 150 °C y, de forma más preferente, entre 75 y 130 °C. El secado se realiza generalmente durante un periodo comprendido entre 1 y 24 horas, preferentemente entre 1 y 20 horas. El secado se efectúa al aire, o en atmósfera inerte (de nitrógeno, por ejemplo).

La calcinación de la etapa a''') se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 250 °C y 900 °C, preferentemente comprendida entre 350 °C y 750 °C. La duración de la calcinación generalmente está comprendida entre 0,5 horas y 16 horas, preferentemente entre 1 hora y 5 horas. Esta se efectúa generalmente al aire. La calcinación permite transformar los precursores de los metales del grupo VIB y del grupo VIII en óxidos.

Antes de su uso, es ventajoso transformar el catalizador en forma de óxido (calcinado) usado en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención en un catalizador sulfurado a fin de formar su especie activa. Esta fase de activación o de sulfuración se efectúa mediante métodos bien conocidos por el experto en la materia y, ventajosamente, en una atmósfera sulforreductora en presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

Esta transformación en catalizador sulfurado se efectúa preferentemente sobre cualquier tipo de catalizador en forma de óxido, es decir, se puede efectuar sobre un catalizador nuevo o un catalizador regenerado.

La etapa de sulfuración se lleva a cabo ventajosamente de una forma *ex situ* o *in situ*. Los agentes sulfurantes son el gas H_2S o cualquier otro compuesto que contenga azufre utilizado para la activación de cargas de hidrocarburos a fin de sulfurar el catalizador. Dichos compuestos que contienen azufre se seleccionan ventajosamente entre los disulfuros de alquilo tales como disulfuro de dimetilo (DMDS), los sulfuros de alquilo tal como, por ejemplo, el sulfuro de dimetilo, el n-butilmercaptano, los compuestos polisulfurados de tipo polisulfuro de terc-nonilo o cualquier otro compuesto conocido por el experto en la materia que permita obtener una buena sulfuración del catalizador.

Preferentemente, el catalizador se sulfura *in situ* en presencia de un agente sulfurante y una carga de hidrocarburos.

De forma más preferente, el catalizador se sulfura *in situ* en presencia de una carga de hidrocarburos con un aditivo de disulfuro de dimetilo.

Etapa b): Hidrotratamiento con un catalizador con aditivo

De acuerdo con la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, se pone en contacto en presencia de hidrógeno el efluente obtenido de la etapa a) con al menos un segundo catalizador que comprende un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo, una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII, y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno, estando preparado el segundo catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- i) poner en contacto al menos un compuesto de un metal del grupo VIB, al menos un compuesto de un metal del grupo VIII, fósforo y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno con el soporte, de modo que se obtenga un precursor de catalizador,
- ii) secar dicho precursor de catalizador obtenido en la etapa i) a una temperatura inferior a 200 °C, sin calcinarlo posteriormente.

El catalizador usado en la etapa b) de acuerdo con la invención, está compuesto por un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo, de una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII, y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno. El catalizador usado en la etapa b) es un catalizador denominado con aditivo. Durante su preparación no se somete a calcinación, es decir, que su fase activa comprende los metales del grupo VIB y del grupo VIII que no han sido transformados en óxidos.

El contenido total de metal del grupo VIII y de metal del grupo VIB, así como la relación molar del metal del grupo VIII con respecto al metal del grupo VIB del catalizador de acuerdo con la etapa b) están en los mismos intervalos que los descritos para el catalizador de la etapa a).

El metal del grupo VIB presente en la fase activa del catalizador usado en la etapa b) de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre el molibdeno, el tungsteno, y la mezcla de estos dos elementos y, más preferentemente, el metal del grupo VIB es el molibdeno.

El metal del grupo VIII presente en la fase activa del catalizador usado en la etapa b) de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente entre el cobalto, el níquel y la mezcla de estos dos elementos. De forma particularmente preferente, el metal del grupo VIII es el níquel.

Preferentemente, la fase activa del catalizador usado en la etapa b) se selecciona entre el grupo formado por la combinación de los elementos níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, y níquel-cobalto-molibdeno. De forma particularmente preferente, la fase activa está constituida por níquel-molibdeno.

El catalizador usado en la etapa b) comprende igualmente fósforo como dopante. El contenido de fósforo del catalizador de acuerdo con la etapa b) así como la relación molar del fósforo con respecto al metal del grupo VIB del catalizador de acuerdo con la etapa b) están en los mismos intervalos que los descritos para el catalizador de la etapa a).

Ventajosamente, el catalizador usado en la etapa b) de acuerdo con la invención puede contener además al menos un dopante seleccionado entre el boro, y/o el flúor. Cuando el catalizador usado en la etapa b) contiene boro y/o flúor, el contenido de boro y/o flúor está en los mismos intervalos que los descritos para el catalizador de la etapa a).

El soporte amorfo de dicho catalizador usado en la etapa b) es a base de alúmina. Este se describe en la sección de la etapa a). El soporte del catalizador con aditivo de acuerdo con la etapa b) puede ser idéntico o diferente al soporte del catalizador usado en la etapa a).

El catalizador usado en la etapa b) contiene además un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno. Este compuesto es un compuesto orgánico que contiene más de 2 átomos de carbono y al menos un átomo de oxígeno y/o de nitrógeno.

El compuesto orgánico que contiene oxígeno puede ser uno o varios compuestos seleccionados entre un ácido carboxílico, un alcohol, un aldehído o un éster. A modo de ejemplo, el compuesto orgánico que contiene oxígeno puede ser uno o varios compuestos seleccionados entre el grupo compuesto por etilenglicol, glicerol, polietilenglicol (con un peso molecular de 200 a 1500), acetofenona, 2,4-pentanodiona, pentanol, ácido acético, ácido maleico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido cítrico, y succinato de dialquilo C1-C4. El succinato de dialquilo usado está comprendido preferentemente en el grupo compuesto por succinato de dimetilo, succinato de dietilo, succinato de dipropilo y succinato de dibutilo. De forma preferente, el succinato de dialquilo C1-C4 usado es el succinato de dimetilo o el succinato de dietilo. De forma más preferente, el succinato de dialquilo C1-C4 usado es el succinato de dimetilo. Se usa al menos un succinato de dialquilo C1-C4, preferentemente uno solo, y preferentemente el succinato de dimetilo.

El compuesto orgánico que contiene nitrógeno se puede seleccionar entre una amina. A modo de ejemplo, el compuesto orgánico que contiene nitrógeno puede ser etilendiamina o tetrametilurea.

5 El compuesto orgánico que contiene oxígeno y nitrógeno se puede seleccionar entre un ácido carboxílico aminado, un alcohol aminado, un nitrilo o una amida. A modo de ejemplo, el compuesto orgánico que contiene oxígeno y nitrógeno puede ser ácido aminotriacético, ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético, monoetanolamina, acetonitrilo, N-metilpirrolidona, dimetilformamida o incluso EDTA.

10 Preferentemente, el compuesto orgánico contiene oxígeno. De forma particularmente preferente, el compuesto orgánico comprende al menos una combinación de succinato de dialquilo C1-C4 y, en particular, de dimetilo, y ácido acético. De acuerdo con otra variante particularmente preferente, el compuesto orgánico comprende al menos ácido cítrico.

15 El catalizador usado en la etapa b) se prepara de acuerdo con un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- i) poner en contacto al menos un compuesto de un metal del grupo VIB, al menos un compuesto de un metal del grupo VIII, fósforo y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno con el soporte, de modo que se obtenga un precursor de catalizador,
- 20 ii) secar dicho precursor de catalizador obtenido en la etapa i) a una temperatura inferior a 200 °C, sin calcinarlo posteriormente.

25 La etapa i) de puesta en contacto implica diversos modos de implementación. De acuerdo con el primer modo de implementación de la etapa i) del procedimiento de preparación del catalizador usado en la etapa b), se procede al depósito de dichos compuestos de los metales del grupo VIB y del grupo VIII, del fósforo, y al de dicho compuesto orgánico, sobre dicho soporte, mediante al menos una etapa de co-impregnación, preferentemente mediante impregnación seca. De acuerdo con este modo de implementación, denominado también "co-impregnación", dichos compuestos de los metales del grupo VIB y del grupo VIII, el fósforo y el compuesto orgánico se introducen simultáneamente en dicho soporte. Dicho primer modo de implementación de la etapa i) comprende la implementación de una o varias etapas de co-impregnación, estando seguida preferentemente cada etapa de co-impregnación de una etapa de secado tal como la descrita de acuerdo con la etapa i") anterior.

35 De acuerdo con el segundo modo de implementación de la etapa i) del procedimiento de preparación del catalizador usado en la etapa b), se pone en contacto al menos un precursor catalítico que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB, dicho fósforo y al menos dicho soporte amorfo a base de alúmina con al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno. De acuerdo con la invención, dicho segundo modo de implementación es una preparación denominada "post-impregnación". De acuerdo con esta variante de realización, el precursor de catalizador se prepara procediendo al depósito de al menos un compuesto de un metal del grupo VIB y de al menos un compuesto de un metal del grupo VIII y del fósforo sobre dicho soporte mediante cualquier método conocido por el experto en la materia, preferentemente mediante impregnación seca, impregnación en exceso o, incluso, mediante depósito-precipitación de acuerdo con métodos bien conocidos por el experto en la materia. El depósito de los compuestos de los metales de los grupos VIB y VIII y del fósforo se efectuar mediante una o varias impregnaciones, preferentemente seguidas de una etapa de secado tal como la descrita de acuerdo con la etapa i") anterior.

45 De acuerdo con una variante particularmente preferente, la puesta en contacto de acuerdo con la etapa i) se efectúa mediante el segundo modo de implementación de la etapa i), es decir, mediante post-impregnación. De acuerdo con una variante particularmente preferente, el catalizador usado en la etapa b) se prepara de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito en US 2013/008829. Más específicamente, la etapa i) del procedimiento de preparación del catalizador de la etapa b) puede comprender las siguientes etapas sucesivas que se detallan a continuación:

- i') impregnar un soporte amorfo a base de alúmina con al menos una solución que contiene al menos un metal del grupo VIB, al menos un metal del grupo VIII y dicho fósforo a fin de obtener un soporte impregnado,
- 55 i'') secar el soporte impregnado obtenido en la etapa i') a una temperatura inferior a 180 °C sin calcinación posterior a fin de obtener un soporte impregnado secado,
- i''') impregnar el soporte impregnado secado obtenido en la etapa i'') con una solución de impregnación que comprende al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno a fin de obtener un precursor catalítico impregnado,
- 60 i''''') dejar madurar el precursor catalítico impregnado obtenido en la etapa i''') a fin de obtener dicho precursor de catalizador.

65 En la etapa i), la introducción de los metales del grupo VIB y del grupo VIII sobre el soporte amorfo se puede llevar a cabo ventajosamente mediante una o varias impregnaciones en exceso de solución sobre el soporte amorfo o, preferentemente, mediante una o varias impregnaciones secas y, de forma preferente, mediante una impregnación seca de dicho soporte amorfo, con una solución acuosa u orgánica que contiene precursores de los metales. La

etapa de impregnación se puede efectuar del mismo modo que el descrito para la preparación del catalizador en forma de óxido descrito en la etapa a). Los precursores del metal del grupo VIB y del grupo VIII son los descritos para la etapa a). Dicho fósforo y, opcionalmente, otro dopante seleccionado entre el boro y/o el flúor se introducen del mismo modo que el descrito en la etapa a). Los precursores del fósforo, del boro y del flúor son los descritos para la etapa a).

A la introducción de los metales del grupo VIB y del grupo VIII y del fósforo en o sobre el soporte amorfo le sigue ventajosamente una etapa i") de secado durante la cual el disolvente (que es generalmente agua) es eliminado, a una temperatura comprendida entre 50 y 180 °C, de forma preferente entre 60 y 150 °C o, incluso entre 65 y 145 °C y, de forma más preferente, entre 70 y 140 °C o, incluso entre 75 y 130 °C. La etapa de secado del soporte impregnado secado así obtenido nunca va seguida de una etapa de calcinación al aire a una temperatura superior a 200 °C.

Preferentemente, en la etapa i'), dicho soporte impregnado se obtiene mediante impregnación seca de una solución que comprende precursores de los metales del grupo VIB y del grupo VIII y del fósforo sobre un soporte amorfo a base de alúmina calcinada conformado, seguida de un secado a una temperatura inferior a 180 °C, preferentemente comprendida entre 50 y 180 °C, de forma preferente entre 60 y 150 °C y, de forma más preferente, entre 75 y 130 °C. Se obtiene así un soporte impregnado secado obtenido a la salida de la etapa i").

De acuerdo con la etapa i'''), dicho soporte impregnado secado se impregna con una solución de impregnación que comprende al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno y, preferentemente, succinato de dialquilo C1-C4 (y en particular, succinato de dimetilo) y ácido acético. De acuerdo con otra variante, la solución de impregnación de la etapa i''') comprende preferentemente ácido cítrico. La solución de impregnación que comprende al menos dicho compuesto orgánico es preferentemente una solución acuosa.

La relación molar del compuesto o los compuestos orgánicos que contienen oxígeno y/o nitrógeno con respecto al elemento o elementos del grupo VIB impregnados del precursor catalítico, incluidos sobre el catalizador está comprendida entre 0,05 y 2 mol/mol, preferentemente comprendida entre 0,1 y 1,8 mol/mol, de forma preferente comprendida entre 0,15 y 1,5 mol/mol antes del secado de la etapa ii). Cuando el compuesto orgánico es una mezcla de succinato de dialquilo C1-C4 (y en particular, succinato de dimetilo) y ácido acético, dichos compuestos se introducen ventajosamente en la solución de impregnación de la etapa i''') del procedimiento de acuerdo con la invención en una cantidad que corresponde:

- a una relación molar de succinato de dialquilo (por ej., dimetilo) con respecto al elemento o elementos del grupo VIB impregnados del precursor catalítico, comprendida entre 0,05 y 2 mol/mol, preferentemente comprendida entre 0,1 y 1,8 mol/mol, de forma preferente comprendida entre 0,15 y 1,5 mol/mol.
- a una relación molar de ácido acético con respecto al elemento o elementos del grupo VIB impregnados del precursor catalítico, comprendida entre 0,1 y 5 mol/mol, preferentemente comprendida entre 0,5 y 4 mol/mol, de forma preferente comprendida entre 1,3 y 3 mol/mol, y de forma más preferente comprendida entre 1,5 y 2,5 mol/mol.

Dicho compuesto o compuestos orgánicos se pueden depositar ventajosamente en una o varias etapas bien mediante impregnación en suspensión, mediante impregnación en exceso o mediante impregnación seca, o bien mediante cualquier otro método conocido por el experto en la materia.

De acuerdo con la etapa i'''), el compuesto orgánico que contiene oxígeno o nitrógeno se introduce sobre el soporte impregnado secado mediante al menos una etapa de impregnación y, preferentemente, mediante una única etapa de impregnación, de una solución de impregnación sobre dicho precursor catalítico secado y, de forma particularmente preferente, mediante una única etapa de impregnación seca.

De acuerdo con la etapa i''') del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, el precursor catalítico impregnado obtenido de la etapa i''') se somete a una etapa de maduración. Esta se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 17 °C y 50 °C y, generalmente, una duración de maduración comprendida entre diez minutos y cuarenta y ocho horas y, preferentemente comprendida entre treinta minutos y cinco horas, es suficiente. No quedan excluidos periodos más largos. De este modo se obtiene un precursor de catalizador a la salida de la etapa i''').

De acuerdo con la etapa ii) del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, el precursor de catalizador obtenido de la etapa i) se somete a una etapa de secado a una temperatura inferior a 200 °C, sin calcinarlo posteriormente.

La etapa ii) de secado del procedimiento de acuerdo con la invención se efectúa ventajosamente mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Esta se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica o a presión reducida. De forma preferente, esta etapa se lleva a cabo a presión atmosférica.

Esta etapa ii) se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 50 e inferior a 200 °C, preferentemente comprendida entre 60 y 180 °C y, de forma más preferente, comprendida entre 80 y 160 °C.

5 La etapa ii) se efectúa ventajosamente en lecho cruzado usando aire o cualquier otro gas caliente. De forma preferente, mientras se efectúa el secado en lecho fijo, el gas empleado es aire o bien un gas inerte como el argón o el nitrógeno. De forma más preferente, el secado se efectúa en lecho cruzado en presencia de nitrógeno.

10 Preferentemente, esta etapa tiene una duración comprendida entre 30 minutos y 4 horas y, preferentemente entre 1 hora y 3 horas.

A la salida de la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene un catalizador secado, denominado también "catalizador con aditivo", que no se somete a ninguna etapa de calcinación posterior al aire, por ejemplo, a una temperatura superior a 200 °C.

15 Antes de su empleo, es ventajoso transformar el catalizador con aditivo usado en la etapa b) en un catalizador sulfurado a fin de formar su especie activa. Esta fase de activación o de sulfuración se efectúa mediante métodos bien conocidos por el experto en la materia y, ventajosamente, en una atmósfera sulforreductora en presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

20 A la salida de la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, dicho catalizador con aditivo obtenido se somete ventajosamente a una etapa iii) de sulfuración, sin una etapa de calcinación intermedia.

25 Dicho catalizador con aditivo se sulfura ventajosamente de una forma *ex situ* o *in situ*. Se pueden emplear los mismos agentes sulfurantes que los descritos para el catalizador en forma de óxido de la etapa a).

30 Cuando la sulfuración se efectúa *in situ*, la sulfuración del catalizador de la etapa b) se lleva a cabo ventajosamente a la vez que la sulfuración del catalizador de la etapa a).

Aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención en un procedimiento de hidrocrackeo

35 El procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención se usa ventajosamente como pretratamiento en un procedimiento de hidrocrackeo y, más en particular, en un procedimiento de hidrocrackeo denominado "de una etapa" o en un procedimiento de hidrocrackeo denominado "de dos etapas". El procedimiento de hidrocrackeo permite convertir fracciones petrolíferas, en particular los destilados al vacío (DV), en productos más ligeros y más reciclables (gasolina, destilados medios).

40 Un procedimiento de hidrocrackeo denominado "de una etapa" conlleva, en primer lugar y de forma general, un hidrotratamiento intenso que tiene como fin realizar una hidredesnitrogenación y una desulfuración intensas de la carga antes de que esta sea enviada sobre el catalizador o catalizadores de hidrocrackeo. Dicho procedimiento de hidrocrackeo en una etapa es particularmente ventajoso cuando dicho catalizador o catalizadores de hidrocrackeo comprenden un soporte que contiene cristales de zeolita. Este hidrotratamiento intenso de la carga produce solamente una conversión limitada de la carga en fracciones más ligeras, que resulta insuficiente y que, por tanto, debe ser completada sobre el catalizador o catalizadores de hidrocrackeo más activos. No obstante, cabe señalar que no se produce ninguna separación de los efluentes entre los diferentes lechos catalíticos: la totalidad del efluente de salida del lecho catalítico de hidrotratamiento se inyecta sobre el lecho o lechos catalíticos que contienen dicho catalizador o catalizadores de hidrocrackeo, y después se realiza una separación de los productos formados.

45 Esta versión del hidrocrackeo tiene una variante que presenta un reciclado de la fracción no convertida hacia al menos uno de los lechos catalíticos de hidrocrackeo con vistas a una conversión más intensa de la carga.

50 Ventajosamente, el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención, que comprende la secuencia específica de las etapas a) y b), se lleva a cabo aguas arriba de un catalizador de hidrocrackeo en un procedimiento de hidrocrackeo en una etapa. Permite además limitar el contenido de nitrógeno orgánico a la salida de la etapa de pretratamiento a fin de proteger el catalizador de hidrocrackeo a base de zeolita que es muy sensible al nitrógeno orgánico.

55 Un procedimiento de hidrocrackeo denominado "en dos etapas" incluye una primera etapa que tiene como objetivo, al igual que en el procedimiento "en una etapa", de efectuar el hidrotratamiento de la carga, aunque también de lograr una conversión de esta última del orden por lo general del 40 al 60 %. El efluente obtenido de la primera etapa se somete a continuación a una separación, generalmente mediante destilación, denominada con frecuencia separación intermedia, que tiene como objetivo separar los productos de conversión de la fracción no convertida. En la segunda etapa del procedimiento de hidrocrackeo en dos etapas de acuerdo con la invención, solo se trata la fracción de la carga no convertida durante la primera etapa. Esta separación permite al procedimiento de hidrocrackeo en dos etapas de acuerdo con la invención ser más selectivo en destilado medio (queroseno + gasóleo) que el procedimiento en una etapa de acuerdo con la invención. En efecto, la separación intermedia de los productos de conversión evita su "sobrecracking" en nafta y gas en la segunda etapa sobre el catalizador o

catalizadores de hidrocrackeo. Por otro lado, cabe señalar que la fracción no convertida de la carga tratada en la segunda etapa contiene por lo general muy bajos contenidos de NH_3 así como de compuestos nitrogenados orgánicos, por lo general menos de 20 ppm en peso, incluso menos de 10 ppm en peso.

5 Dicha primera etapa se lleva a cabo en presencia de la secuencia específica de catalizadores de acuerdo con la invención, y de un catalizador de hidrocrackeo a fin de efectuar un hidrotreatmento y una conversión del orden en general del 40 al 60 %. Los lechos catalíticos de la secuencia específica de catalizadores de acuerdo con la invención se encuentran ventajosamente aguas arriba del catalizador de hidrocrackeo. La segunda etapa se lleva a cabo por lo general en presencia de un catalizador de hidrocrackeo con una composición diferente a la del catalizador presente para la realización de dicha primera etapa.

10 Los procedimientos de hidrocrackeo se efectúan generalmente a una temperatura comprendida entre 250 y 480 °C, comprendida ventajosamente entre 320 y 450 °C y, preferentemente, entre 330 y 435 °C, a una presión comprendida entre 2 y 25 MPa, de forma preferente entre 3 y 20 MPa, la velocidad espacial (caudal volumétrico de carga dividido por el volumen del catalizador) estando comprendida entre 0,1 y 20 h^{-1} y, preferentemente, entre 0,1 y 6 h^{-1} , preferentemente entre 0,2 y 3 h^{-1} , y la cantidad de hidrógeno introducido es tal que la relación volumétrica litro de hidrógeno / litro de hidrocarburo está comprendida entre 80 y 5000 l/l y, siendo lo más frecuente entre 100 y 2000 l/l.

20 Los catalizadores de hidrocrackeo son de tipo bifuncional: combinan una función ácida con una función hidro-deshidrogenante. La función ácida es aportada por soportes porosos cuyas superficies varían generalmente de 150 a 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y presentan una acidez superficial, tales como las alúminas halogenadas (en particular, cloradas o fluoradas), las combinaciones de óxidos de boro y de aluminio, los aluminosilicatos mesoporosos amorfos o cristalizados y las zeolitas dispersadas en un aglutinante óxido. La función hidro-deshidrogenante es aportada por la presencia de una fase activa a base de al menos un metal del grupo VIB y, opcionalmente, al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos. Las formulaciones más usuales son del tipo níquel-molibdeno (NiMo) y níquel-tungsteno (NiW) y más raramente de tipo cobalto-molibdeno (CoMo). Tras la preparación, la función deshidrogenante se presenta con frecuencia en forma de óxido. Los métodos habituales que llevan a la formación de la fase hidro-deshidrogenante de los catalizadores de HCK consisten en un depósito de un precursor o precursores moleculares de al menos un metal del grupo VIB y, opcionalmente, al menos un metal del grupo VIII sobre un soporte óxido ácido mediante la técnica denominada "de impregnación seca" seguida de las etapas de maduración, secado y calcinación que conducen a la formación de la forma oxidada de dicho metal o dichos metales empleados.

35 Debido a que la forma activa y estable para los procedimientos de HCK es la forma sulfurada, estos catalizadores deben ser sometidos a una etapa de sulfuración. Esta se puede efectuar en la unidad del procedimiento asociado (denominada entonces sulfuración *in situ*) o previamente a la carga del catalizador en la unidad (denominada entonces sulfuración *ex situ*).

40 Aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención en un procedimiento de FCC

De modo alternativo, el procedimiento de hidrotreatmento de acuerdo con la invención se lleva a cabo ventajosamente como pretratamiento en un procedimiento de craqueo catalítico de lecho fluidizado (o procedimiento FCC por *Fluid Catalytic Cracking* según la terminología inglesa). El procedimiento FCC se puede ejecutar de un modo convencional conocido por los expertos en la materia en las condiciones adecuadas de craqueo a fin de producir productos hidrocarburos de menor peso molecular. Se puede encontrar una descripción somera del craqueo catalítico (cuya primer uso industrial se remonta a 1936 (procedimiento HOUDRY) o a 1942 para el uso de catalizadores en lecho fluidizado) en *ULLMANS ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY VOLUMEN A 18, 1991, páginas 61 a 64*.

50 Se usa habitualmente un catalizador convencional que comprende una matriz, opcionalmente un aditivo y, al menos, una zeolita. La cantidad de zeolita es variable aunque normalmente de aproximadamente un 3 a un 60 % en peso, con frecuencia de aproximadamente un 6 a un 50 % en peso y con más frecuencia de aproximadamente un 10 a un 45 % en peso. La zeolita habitualmente está dispersada en la matriz. La cantidad de aditivo normalmente es de aproximadamente un 0 a un 30 % en peso y con frecuencia de aproximadamente un 0 a un 20 % en peso. La cantidad de matriz representa el resto hasta el 100 % en peso. El aditivo se selecciona por lo general entre el grupo formado por óxidos de los metales del grupo IIA de la tabla periódica de los elementos tales como, por ejemplo, óxido de magnesio u óxido de calcio, óxidos de las tierras raras y titanatos de los metales del grupo IIA. La matriz es normalmente una sílice, una alúmina, una sílice-alúmina, una sílice-magnesio, una arcilla o una mezcla de dos o de varios de estos productos. La zeolita más ampliamente usada es la zeolita Y.

60 Se efectúa el craqueo en un reactor sustancialmente vertical bien en modo ascendente (*riser*) o bien en modo descendente (*dropper*). La elección del catalizador y de las condiciones operativas dependen de los productos deseados en función de la carga tratada, como la descrita, por ejemplo en el artículo de M. MARCILLY páginas 990-991 publicado en la revista de Instituto francés del petróleo noviembre-diciembre 1975 páginas 969-1006. Se opera habitualmente a una temperatura de aproximadamente 450 a aproximadamente 600 °C y con tiempos de residencia en el reactor inferiores a 1 minuto, con frecuencia de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 segundos.

El pretratamiento permite además limitar el contenido de nitrógeno orgánico a la salida de la etapa de pretratamiento a fin de proteger el catalizador de craqueo catalítico a base de zeolita que es muy sensible al nitrógeno orgánico.

Ejemplos

Los ejemplos que siguen demuestran que un procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con la invención que emplea una secuencia de catalizadores en forma de óxido / catalizador con aditivo presenta una actividad mejorada, particularmente en la HDN, y una estabilidad mejorada con respecto a un procedimiento que solo usa catalizadores con aditivo.

Preparación de los catalizadores A, B, C y D:

Preparación del soporte

Se usa una matriz compuesta por bohemita tabular ultrafina o gel de alúmina. Este gel se mezcla con una solución acuosa que contiene ácido nítrico al 66 % (7 % en peso de ácido por gramo de gel seco), y se amasa después durante 15 minutos. Al final de este amasado, la pasta obtenida se pasa a través de una boquilla que tiene orificios cilíndricos con un diámetro igual a 1,6 mm. Los extruídos se secan a continuación durante una noche a 120 °C, y se calcinan después a 600 °C durante 2 horas en aire húmedo que contiene 50 g de agua por kg de aire seco. Se obtienen así extruídos del soporte, que tenían una superficie específica de 300 m²/g. El análisis por difracción de rayos X revela que el soporte está compuesto únicamente por alúmina gamma cúbica de baja cristalinidad.

Catalizador A: catalizador calcinado NiMoP/alúmina

Sobre el soporte de alúmina descrito anteriormente y que se presenta en forma extruída, se añade, en el caso del catalizador A a base de níquel, níquel, molibdeno y fósforo. La solución de impregnación se prepara mediante disolución en caliente de óxido de molibdeno y de hidroxicarbonato de níquel en la solución de ácido fosfórico en solución acuosa, a fin de obtener una formulación de aproximadamente 4/22/5 expresada en % en peso de óxidos de níquel y de molibdeno y en % en peso de anhídrido fosfórico con relación a la cantidad de materia seca del catalizador final. Tras la impregnación seca, los extruídos se dejan madurar en atmósfera saturada de agua durante 8 h, y después se secan durante una noche a 90 °C. La calcinación a 450 °C durante 2 horas da como resultado el catalizador A.

La composición final del catalizador A expresada en forma de óxidos es, por tanto, la siguiente: MoO₃ = 22,0 ± 0,2 (% en peso), NiO = 4,1 ± 0,1 (% en peso) y P₂O₅ = 5,0 ± 0,1 (% en peso).

Catalizador B: catalizador NiMoP/alúmina con aditivo de ácido acético y succinato de dimetilo (DMSU)

Sobre el soporte de alúmina descrito anteriormente y que se presenta en forma extruída, se añade, en el caso del catalizador B a base de níquel, níquel, molibdeno y fósforo. La solución de impregnación se prepara mediante disolución en caliente de óxido de molibdeno y de hidroxicarbonato de níquel en la solución de ácido fosfórico en solución acuosa, a fin de obtener una formulación de aproximadamente 5/25/6 expresada en % en peso de óxidos de níquel y de molibdeno y en % en peso de anhídrido fosfórico con relación a la cantidad de materia seca del catalizador final. Tras la impregnación seca, los extruídos se dejan madurar en atmósfera saturada de agua durante 8 h, y después se secan durante una noche a 90 °C. Al soporte impregnado secado del catalizador C se añade a continuación el aditivo mediante impregnación seca que contiene una mezcla de succinato de dimetilo (DMSU) y ácido acético (con un 75 % de pureza). Las relaciones molares son las siguientes: DMSU/Mo = 0,85 mol/mol, DMSU/ácido acético = 0,5 mol/mol. El catalizador es sometido entonces a una etapa de maduración de 3 h a 20 °C al aire más un secado en un horno de tipo lecho cruzado a 120 °C durante 3 h.

La composición final del catalizador B expresada en forma de óxidos es, por tanto, la siguiente: MoO₃ = 25,1 ± 0,2 (% en peso), NiO = 5,1 ± 0,1 (% en peso) y P₂O₅ = 6,0 ± 0,1 (% en peso).

Catalizador C: catalizador NiMoP/alúmina con aditivo de ácido cítrico

Sobre el soporte de alúmina descrito anteriormente y que se presenta en forma extruída, se añade, en el caso del catalizador C a base de níquel, níquel, molibdeno y fósforo. La solución de impregnación se prepara mediante disolución en caliente de óxido de molibdeno y de hidroxicarbonato de níquel y ácido cítrico en la solución de ácido fosfórico en solución acuosa, a fin de obtener una formulación de aproximadamente 5/25/6 expresada en % en peso de óxidos de níquel y de molibdeno y en % en peso de anhídrido fosfórico con relación a la cantidad de materia seca del catalizador final. La cantidad de ácido cítrico expresada como relación molar con respecto al molibdeno es de ácido cítrico/Mo = 0,4 mol/mol. Tras la impregnación seca, los extruídos se dejan madurar en atmósfera saturada de agua durante 8 h, y después se secan durante una noche a 90 °C y seguidamente se someten a un secado en un horno de tipo lecho cruzado a 140 °C durante 3 h.

La composición final del catalizador C expresada en forma de óxidos es, por tanto, la siguiente: $\text{MoO}_3 = 22,5 \pm 0,2$ (% en peso), $\text{NiO} = 4,2 \pm 0,1$ (% en peso) y $\text{P}_2\text{O}_5 = 5,0 \pm 0,1$ (% en peso).

Catalizador D: catalizador NiMoWP/sílice-alúmina con aditivo de ácido cítrico

5 Se prepara un polvo de sílice-alúmina mediante coprecipitación con una composición del 30 % de SiO_2 y del 70 % de Al_2O_3 . Se fabrica a continuación un soporte de catalizador que contiene esta sílice-alúmina. Para tal fin se mezcla una matriz compuesta por la sílice alúmina preparada anteriormente a una solución acuosa que contiene ácido nítrico al 66 % (7 % en peso de ácido por gramo de gel seco), y se amasa después durante 15 minutos. Al final de este amasado, la pasta obtenida se pasa a través de una boquilla que tiene orificios trilobulados con un diámetro igual a 2 mm. Los extruídos se secan a continuación durante una noche a 120°C , y se calcinan después a 550°C durante 2 horas al aire. Por último, los extruídos se someten a un tratamiento con vapor de agua a 750°C durante 2 h. Estos extruídos constituyen el soporte de sílice-alúmina. La solución de impregnación se prepara mediante disolución en caliente de óxido de molibdeno y de hidroxicarbonato de níquel, ácido fosfotúngstico y ácido cítrico en la solución de ácido fosfórico en solución acuosa, a fin de obtener una formulación de aproximadamente 6/2/18/5 expresada en % en peso de óxidos de níquel, de molibdeno y de tungsteno y en % en peso de anhídrido fosfórico con relación a la cantidad de materia seca del catalizador final. La cantidad de ácido cítrico expresada como relación molar con respecto al molibdeno es de ácido cítrico/Mo = 0,4 mol/mol.

20 La composición final del catalizador D expresada en forma de óxidos es, por tanto, la siguiente: $\text{MoO}_3 = 6,2 \pm 0,2$ (% en peso), $\text{NiO} = 2,4 \pm 0,1$ (% en peso) $\text{WO}_3 = 18,1 \pm 0,1$ (% en peso) y $\text{P}_2\text{O}_5 = 5,0 \pm 0,1$ (% en peso).

Evaluación de las diferentes secuencias de catalizadores A, B, C y D en el hidrotreamiento de un destilado al vacío

25 La carga empleada es un destilado al vacío a una TMP de 474°C C (T5 % = 389°C , T50 % = 468°C , T70 % = 498°C). Las características de la carga son las siguientes: azufre 2,6 % en peso, nitrógeno 1350 ppm, nitrógeno básico 392 ppm, resinas 9,1 % en peso.

30 El ensayo se lleva a cabo en un reactor piloto isotérmico de lecho fijo cruzado, circulando los fluidos de abajo hacia arriba. El reactor comprende dos zonas catalíticas que permiten evaluar diferentes secuencias de los catalizadores A, B, C y D. La carga atraviesa en primer lugar la zona cargada con el primer catalizador, después la segunda zona cargada con el segundo catalizador.

35 Según el ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención), la totalidad de las dos zonas catalíticas (100 % del volumen) contiene catalizador con aditivo (catalizador B).

Según el ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención), la totalidad de las dos zonas catalíticas (100 % del volumen) contiene catalizador calcinado (catalizador A).

40 Según los ejemplos 3, 4 y 5 (de acuerdo con la invención), la primera zona está cargada con un catalizador calcinado (catalizador A: 30 % del volumen), seguidamente la segunda con un catalizador con aditivo (catalizador B, C o D: 70 % del volumen).

45 Tras la desulfuración *in situ* a 350°C en la unidad a presión con destilado al vacío del ensayo al que se añade un 2 % en peso de disulfuro de dimetilo, el ensayo de hidrotreamiento se ha efectuado en las siguientes condiciones de operación: una presión total de 150 bar (15 MPa), una VVH de 2 h^{-1} , una relación H₂/carga de 1000 l/h y una temperatura de 380°C .

50 La tabla siguiente muestra el porcentaje de HDN y de HDS efectuado en el reactor así como la estabilidad de la secuencia catalítica. El porcentaje de HDN se calcula de la forma siguiente: $\text{HDN} (\%) = (\text{N}_{\text{salida}} - \text{N}_{\text{entrada}}) / \text{N}_{\text{entrada}}$. El porcentaje de HDS se calcula de la forma siguiente: $\text{HDS} (\%) = (\text{S}_{\text{salida}} - \text{S}_{\text{entrada}}) / \text{S}_{\text{entrada}}$. La estabilidad se calcula de la forma siguiente: (% HDN a 600 h / (% HDN a 300 h).

55 Los resultados muestran claramente que la secuencia "catalizador en forma de óxido / catalizador con aditivo" (ejemplos 3, 4 y 5) permite obtener una actividad catalítica de HDN más elevada manteniendo a la vez una HDS elevada, y una estabilidad más elevada que una secuencia de catalizadores con aditivo solos (ejemplo 1) o una secuencia de "catalizadores en forma de óxido" solos (ejemplo 2).

Tabla HDN, HDS y estabilidad

<i>Ejemplo</i>	Carga de catalizador(es) en el reactor (primera zona/segunda zona)	HDN (%)	HDS (%)	Estabilidad
<i>1 comparativo</i>	100 % v/v catalizador B (NiMoP con aditivo)	93	99,8	90
<i>2 comparativo</i>	100 % v/v catalizador A (NiMoP calcinado)	84	99,8	90
<i>3 de acuerdo con la invención</i>	30 % v/v catalizador A (NiMoP calcinado) + 70 % v/v catalizador B (NiMoP con aditivo)	96	99,8	95
<i>4 de acuerdo con la invención</i>	30 % v/v catalizador A (NiMoP calcinado) + 70 % v/v catalizador C (NiMoP con aditivo)	94	99,9	92
<i>5 de acuerdo con la invención</i>	70 % v/v catalizador A (NiMoP calcinado) + 30 % v/v catalizador D (NiMoWP con aditivo)	95	99,8	92

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrot ratamiento de una carga de hidrocarburos que contiene compuestos nitrogenados con un contenido superior a 250 ppm en peso y que tiene una temperatura media ponderada superior a 380 °C, que comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) poner en contacto en presencia de hidrógeno dicha carga de hidrocarburos con al menos un primer catalizador que comprende un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo y de una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB en forma de óxido y al menos un metal del grupo VIII en forma de óxido, estando preparado el primer catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende al menos una etapa de calcinación,
- 10
- b) poner en contacto en presencia de hidrógeno el efluente obtenido de la etapa a) con al menos un segundo catalizador que comprende un soporte amorfo a base de alúmina, de fósforo, una fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII, y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno, estando preparado el segundo catalizador de acuerdo con un procedimiento que comprende las etapas siguientes:
- 15
- i) poner en contacto al menos un compuesto de un metal del grupo VIB, al menos un compuesto de un metal del grupo VIII, fósforo y al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno con el soporte, de modo que se obtenga un precursor de catalizador,
- 20
- ii) secar dicho precursor de catalizador obtenido en la etapa i) a una temperatura inferior a 200 °C, sin calcinarlo posteriormente,
- de modo que se obtenga un efluente hidrot ratado.
- 25
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que para el catalizador de la etapa a) o b), el metal del grupo VIB se selecciona entre el molibdeno, el tungsteno, y la mezcla de estos dos elementos, y el metal del grupo VIII se selecciona entre el cobalto, el níquel y la mezcla de estos dos elementos.
- 30
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que para el catalizador de la etapa a) o b), el contenido de metal del grupo VIB está comprendido entre un 5 y un 40 % en peso de óxido de metal del grupo VIB con relación al peso total del catalizador, el contenido de metal del grupo VIII está comprendido entre un 1 y un 10 % en peso de óxido de metal del grupo VIII con relación al peso total del catalizador, y el contenido de fósforo está comprendido entre un 0,1 y un 10 % en peso de P₂O₅ con relación al peso total del catalizador.
- 35
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de la etapa a) o b) contiene además al menos un dopante seleccionado entre el boro, el flúor y una mezcla de boro y flúor.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto orgánico es uno o varios compuestos seleccionados entre un ácido carboxílico, un alcohol, un aldehído, un éster, una amina, un ácido carboxílico aminado, un alcohol aminado, un nitrilo o una amida.
- 40
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto orgánico es uno o varios compuestos seleccionados entre etilenglicol, glicerol, polietilenglicol (con un peso molecular de 200 a 1500), acetofenona, 2,4-pentanodiona, pentanol, ácido acético, ácido maleico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido fórmico, ácido cítrico, y succinato de dialquilo C1-C4.
- 45
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto orgánico comprende al menos la combinación de succinato de dialquilo C1-C4 y ácido acético o en el que el compuesto orgánico comprende al menos ácido cítrico.
- 50
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador de la etapa a) o b) se somete además a una etapa de sulfuración.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el contenido de nitrógeno básico en la carga es superior o igual a 60 ppm.
- 55
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que cada una de las etapas a) y b) se efectúa a una temperatura comprendida entre 200 y 450 °C, a una presión comprendida entre 0,5 y 30 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 y 20 h⁻¹ y con una relación hidrógeno/carga expresada en volumen de hidrógeno, medido en condiciones normales de temperatura y presión, por volumen de carga líquida comprendida entre 50 l/l y 2000 l/l.
- 60
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa a) se efectúa en una primera zona que contiene el primer catalizador que ocupa un volumen V1, y la etapa b) se efectúa en una segunda zona que contiene el segundo catalizador que ocupa un volumen V2, estando comprendida la distribución de
- 65

volúmenes V1/V2 entre un 10 % en volumen / 90 % en volumen y un 50 % en volumen / 50 % en volumen, respectivamente, de la primera zona y la segunda zona.

5 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa i) de la etapa b) comprende las etapas sucesivas siguientes:

i') impregnar un soporte amorfo a base de alúmina con al menos una solución que contiene al menos un metal del grupo VIB, al menos un metal del grupo VIII y dicho fósforo a fin de obtener un soporte impregnado,

10 i'') secar el soporte impregnado obtenido en la etapa i') a una temperatura inferior a 180 °C sin calcinación posterior a fin de obtener un soporte impregnado secado,

i''') impregnar el soporte impregnado secado obtenido en la etapa i'') con una solución de impregnación que comprende al menos un compuesto orgánico que contiene oxígeno y/o nitrógeno a fin de obtener un precursor catalítico impregnado,

15 i''''') dejar madurar el precursor catalítico impregnado obtenido en la etapa i''') a fin de obtener dicho precursor de catalizador.

20 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el efluente obtenido en la etapa a) se somete a una etapa de separación que permite separar una fracción pesada y una fracción ligera que contiene el H₂S y el NH₃ formados durante la etapa a), introduciendo seguidamente dicha fracción pesada en la etapa b).

25 14. Procedimiento de hidrocrqueo que usa el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho efluente hidrotratado se pone en contacto, en presencia de hidrógeno y en las condiciones operativas de hidrocrqueo, con al menos un catalizador de hidrocrqueo a fin de obtener un efluente hidrocrqueado.

15. Procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluidizado que usa el procedimiento de hidrotratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho efluente hidrotratado se pone en contacto, en las condiciones operativas de craqueo catalítico, con al menos un catalizador de craqueo catalítico a fin de obtener un efluente craqueado.