

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 597**

51 Int. Cl.:

C07C 7/167 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2009 PCT/US2009/054592**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2010 WO10022318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2009 E 09808863 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2318482**

54 Título: **Proceso para purificar flujos de alimentación de gases residuales que contienen etileno**

30 Prioridad:

21.08.2008 US 195678

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

18.10.2018

73 Titular/es:

**CLARIANT CORPORATION (100.0%)
4000 Monroe Road
Charlotte, NC 28205, US**

72 Inventor/es:

**SUN, MINGYONG;
BRYAN, MARTY;
BLANKENSHIP, STEVE y
URBANCIC, MICHAEL, A.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 686 597 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para purificar flujos de alimentación de gases residuales que contienen etileno

5 **CAMPO TÉCNICO**

La presente memoria se refiere a un procedimiento que puede ser útil en la purificación de flujos de gas crudo o gas residual a partir de craqueadores de vapor o craqueadores catalíticos fluidizados (FCC). Mediante el procedimiento de la presente memoria, el acetileno, el metilacetileno, los óxidos de nitrógeno y el oxígeno se eliminan
10 simultáneamente de un flujo de alimentación de gas crudo que comprende etileno, hidrógeno y CO sin pérdidas significativas de etileno, utilizando un catalizador a base de rutenio soportado. El catalizador puede comprender entre 0,01 % en peso y 5 % en peso de rutenio distribuido en un soporte de alúmina.

15 **ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA**

Los procesos de craqueo catalítico, al igual que el craqueo catalítico fluidizado (FCC) y el craqueo catalítico profundo (DCC), han sido ampliamente utilizados en la industria durante muchos años para producir combustibles para el transporte, como la gasolina y el gasóleo. Los gases residuales de los procesos de FCC y DCC contienen valiosos productos como el etileno y el propileno. Sin embargo, estos flujos de gases residuales contienen
20 concentraciones relativamente diluidas de olefinas y en general, se considera que no es económicamente factible recuperar las olefinas por medios convencionales, tales como el fraccionamiento. Por lo tanto, la mayoría de las refinerías utilizan el gas residual como gas combustible.

Recientemente, la recuperación de estas olefinas de valor relativamente alto a partir de flujos de gases residuales ha
25 ganado un interés creciente. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 5.981.818 describe un proceso para la recuperación de olefinas diluidas a partir de gases residuales. Además de valiosas olefinas, los gases residuales de FCC/DCC también contienen impurezas perjudiciales, tales como acetilenos y diolefinas. Estas impurezas necesitan ser eliminadas de los flujos de gases residuales con el fin de utilizar las olefinas de alto valor en procesos posteriores. Típicamente, los acetilenos y los dienos que se encuentran en los flujos de olefinas se eliminan
30 comercialmente mediante un proceso de hidrogenación selectiva.

La mayoría de las operaciones de hidrogenación selectiva de acetileno a escala comercial utilizan catalizadores a base de paladio. Además de hidrocarburos, un flujo de gas residual a menudo contiene óxidos de nitrógeno, oxígeno, azufre y otras impurezas. Los catalizadores a base de Pd tienen alta actividad y selectividad para la
35 hidrogenación selectiva de acetileno y dienos; pero son muy sensibles al azufre y otros son venenosos. Además, no se cree que los catalizadores a base de Pd sean particularmente efectivos en la eliminación de óxidos de nitrógeno y/u oxígeno.

Los catalizadores de níquel también se han utilizado en la hidrogenación selectiva de acetileno y dienos. Los
40 catalizadores de níquel son resistentes al envenenamiento por azufre, pero no son selectivos para la hidrogenación del acetileno. Más comúnmente, cuando se elimina el acetileno, también se hidrogenan cantidades significativas de olefinas a hidrocarburos saturados. Los catalizadores a base de níquel también tienden a formar níquel carbonilo cuando el nivel de monóxido de carbono en el flujo de gas de alimentación es alto, en particular, a bajas temperaturas. El níquel carbonilo es una sustancia altamente volátil y altamente tóxica que puede depositarse en el
45 equipo subordinado y representar un peligro considerable para la seguridad de los trabajadores en el área.

La patente de Estados Unidos 2.747.970 muestra y reivindica un proceso de eliminación de monóxido de carbono y dióxido de carbono de un flujo de gas utilizando un catalizador que consiste en 0.01 % en peso a 2,0 % en peso de rutenio en un óxido de metal de tierra activada, tal como alúmina activada. El proceso comprende poner en contacto
50 directamente el flujo de gas con el catalizador soportado, mientras se mantiene una temperatura de reacción de al menos 120 °C hasta que el contenido de carbono del CO y del CO₂ se convierte total y sustancialmente en metano. Sin embargo, el proceso no indica que se puede utilizar el mismo catalizador y procedimiento para eliminar acetileno, metilacetileno, butadieno, NO y O₂ de un flujo de gas de etileno sin el riesgo de perder etileno. La técnica anterior que muestra el uso de catalizadores de rutenio para la purificación de flujos de etileno, típicamente, menciona los
55 catalizadores de rutenio como ejemplos de catalizadores ineficaces para dichas aplicaciones. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 4.299.800, se evaluó un catalizador que comprende 0,5 % en peso de rutenio en alúmina para la eliminación de oxígeno de un flujo de alimentación que contiene etileno. A bajas temperaturas (50 °C), la eliminación de oxígeno fue baja y la conversión de etileno fue esencialmente no detectable. Sin embargo, a temperaturas más altas (200 °C), la eliminación de oxígeno alcanzó el 99,4 %, pero con conversión de etileno
60 concomitante (pérdida) del 11,2 %, en comparación con menos del 5 % de conversión de etileno al usar plata, oro o

vanadio en alúmina.

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso para eliminar oxígeno, acetilenos y óxidos de nitrógeno de flujos de gas residual, donde el etileno no se convierte en hidrocarburos de menor valor durante el proceso de purificación y
5 donde el flujo de gas que contiene etileno purificado comprende menos de aproximadamente 1 ppm de acetilenos, óxidos de nitrógeno y oxígeno, respectivamente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

10 La invención proporciona un procedimiento para purificar etileno a partir de un flujo de gas que comprende etileno, obtenido de procesos de craqueo de vapor o craqueo catalítico, en el que el flujo de gas que comprende etileno comprende además acetileno, metilacetileno, oxígeno y óxidos de nitrógeno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto el flujo de gas que comprende etileno con un catalizador de rutenio soportado que comprende entre el 0,01 % en peso y el 5 % en peso de rutenio, donde el rutenio es soportado en alúmina, donde el catalizador de
15 rutenio soportado se calienta a una temperatura de al menos 120 °C antes de entrar en contacto con el flujo de gas y se mantiene a una temperatura de 120 °C a 300 °C, donde la presión parcial de hidrógeno se mantiene entre 0,10 MPa y 1 MPa con una velocidad espacial horaria de gas de 1000 h⁻¹ a 5000 h⁻¹ y donde el flujo de gas hace contacto con el catalizador soportado hasta que el flujo de gas purificado comprenda menos de 1 ppm de acetileno/metilacetileno, menos de 1 ppm de óxidos de nitrógeno y menos de 1 ppm de oxígeno, donde el flujo de
20 gas hace contacto con el catalizador en un reactor de flujo continuo.

MODOS PARA LLEVAR A CABO REALIZACIONES DE LA INVENCIÓN

El flujo de alimentación que contiene etileno puede ser el flujo de gas residual de cualquier craqueador de vapor, el
25 craqueador catalítico fluidizado o proceso similar. Típicamente, el flujo de gas residual incluye gas de hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno, óxidos de nitrógeno, etano, etileno y acetileno.

El catalizador a base de rutenio se distribuye en alúmina. Los procedimientos para preparar catalizadores de rutenio soportado son bien conocidos en la técnica. De manera opcional, el catalizador puede incluir promotores, tales como
30 la plata, el oro, el cobre, el zinc, el bismuto, el plomo o combinaciones de los mismos. En una realización ejemplar, el catalizador comprende rutenio distribuido en un soporte de alúmina, donde el rutenio se distribuye en el soporte con una solución salina de rutenio.

En una realización, el catalizador comprende rutenio distribuido en un soporte de alúmina, donde el rutenio se
35 distribuye en el soporte mediante la impregnación de un soporte de alúmina con una solución salina de rutenio. El catalizador comprende entre el 0,01 % en peso y el 5 % en peso de rutenio. En otras realizaciones, el catalizador puede comprender o consistir esencialmente en, 0,01 % en peso a 1 % en peso de rutenio, 0,1 % en peso a 0,5 % en peso de rutenio, 0,15 % en peso a 0,30 % en peso de rutenio, un mínimo de 0,15 % en peso de rutenio o un
40 mínimo de 0,3 % en peso de rutenio en alúmina.

En una realización alternativa, el catalizador comprende rutenio distribuido en un soporte de alúmina, donde el soporte tiene un área superficial BET de al menos 3 m²/g y preferentemente, tiene un área superficial BET de aproximadamente 3 m²/g a aproximadamente 200 m²/g. Alternativamente, el catalizador puede comprender rutenio en un soporte de área superficial baja, rutenio en un soporte de área superficial media o rutenio en un soporte de
45 área superficial alta. En general, un soporte que tiene un área superficial BET entre 1 m²/g - 10 m²/g puede clasificarse como un soporte de área superficial baja. Los soportes de área superficial media suelen oscilar entre 10 m²/g - 60 m²/g, mientras que los soportes de área superficial alta tienen, generalmente, un área superficial BET superior a 60 m²/g. Con respecto a la alúmina, los rangos para las áreas superficiales bajas, medias y altas son 1 m²/g - 10 m²/g, 30 m²/g - 60 m²/g y superior a 60 m²/g, respectivamente. En otra realización, el soporte es un soporte
50 de alúmina de área superficial media.

En otras realizaciones, el rutenio se distribuye en la capa externa de un portador de alúmina de tal manera que permanezca en la capa externa del soporte. «Se distribuye en la capa externa» del soporte significa que el rutenio puede estar ubicado dentro de cualquier sección de una distancia de aproximadamente 300 μm que se extiende
55 desde la superficie exterior de cualquier sección del soporte hacia el centro del soporte. La profundidad del rutenio distribuido en la capa externa del soporte puede ser constante o puede variar, especialmente en lugares en los que los poros se ubican en la superficie exterior del soporte.

El proceso comprende el contacto directo del flujo de gas con el catalizador soportado manteniendo una temperatura de reacción de al menos 120 °C hasta que el contenido de acetileno disminuya a menos de una (1) ppm y el

contenido de óxido de nitrógeno disminuya a menos de una (1) ppm y el contenido de oxígeno disminuya a menos de una (1) ppm. Alternativamente, el proceso puede comprender el contacto del flujo de gas con el catalizador soportado hasta que el flujo del producto esté prácticamente libre de impurezas que pueden incluir acetileno, óxidos de nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, la eliminación del contenido de acetileno, óxido de nitrógeno y oxígeno puede ser mayor o menor, dependiendo de una serie de factores que incluyen las leyes y regulaciones que rigen el funcionamiento de la planta de FCC/DCC y/o el diseño de la planta.

El catalizador puede reducirse o azufrarse antes de su uso. El catalizador puede reducirse después de cargarse en el reactor y antes de la introducción del flujo de gas que contiene etileno, suministrando hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno a través del catalizador a una temperatura de al menos 120 °C durante al menos un minuto. El catalizador puede azufrarse después de cargarse en el reactor y antes de la introducción del flujo de gas que contiene etileno, suministrando un flujo de gas que contiene azufre a través del catalizador a una temperatura de al menos 150 °C durante al menos un minuto.

15 **Aplicabilidad industrial**

Las realizaciones descritas anteriormente pueden usarse para purificar flujos de alimentación que contienen etileno a partir de craqueadores de vapor, craqueadores catalíticos fluidizados (FCC) o cualquier tipo de flujo de alimentación de hidrocarburos que incluya hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno y acetilenos.

EJEMPLOS

Como ejemplos representativos, se adquirieron y evaluaron varios catalizadores para la eliminación de impurezas de un flujo de alimentación de etileno. Estos ejemplos se presentan para explicar mejor la invención.

Muestras de catalizador evaluadas:

Catalizador 1: Catalizador a base de Pd comercial, OleMax 250; obtenido de Süd-Chemie Inc., Louisville, Kentucky.

Catalizador 2: 0,15 % de rutenio en un portador de alúmina de área superficial baja (3,6 m²/g);

Catalizador 3: 0,15 % de rutenio en un portador de alúmina de área superficial media (37 m²/g);

Catalizador 4: 0,15 % de rutenio en un portador de alúmina de área superficial alta (165 m²/g);

Catalizador 5: 0,30 % de rutenio en un portador de alúmina de área superficial alta (165 m²/g).

Evaluaciones de las muestras de catalizador:

Los catalizadores preparados se prueban en un reactor de flujo continuo cargando aproximadamente 50 cc de catalizador en el reactor y, a continuación, suministrando un flujo de alimentación que contiene etileno contaminado a través del catalizador cargado. Para fines de prueba, en general, la temperatura del reactor se ajusta a una temperatura de 120 °C a 300 °C, el contenido de monóxido de carbono se mantiene entre aproximadamente 0,05 % en peso y 5 % en peso y el contenido de azufre se mantiene por debajo de aproximadamente 50 ppm. La presión parcial de hidrógeno se mantiene entre aproximadamente 0,05 MPa y 2 MPa con una velocidad espacial horaria de gas de aproximadamente 500 h⁻¹ a 10 000 h⁻¹; más preferentemente, la presión parcial de hidrógeno se mantiene entre aproximadamente 0,10 MPa y 1 MPa con una velocidad espacial horaria de gas de 1000 h⁻¹ a 5000 h⁻¹; y más preferentemente aún, la presión parcial de hidrógeno se mantiene entre 0,10 MPa y 0,3 MPa con una velocidad espacial horaria de gas de 1500 h⁻¹ a 3500 h⁻¹ y con una concentración de hidrógeno de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 15 %.

Los catalizadores 1-4 se prueban en el reactor de flujo continuo. Aproximadamente 50 cc de catalizador se cargan en el reactor, la temperatura del reactor se ajusta a una temperatura predeterminada (como se indica en la Tabla 1) y un flujo de alimentación que contiene etileno contaminado con oxígeno, acetileno y óxido nítrico se suministra a través del reactor a una velocidad espacial horaria de gas de 2500 h⁻¹, manteniendo la presión a 1,9 MPa. Las muestras de gas de un reactor de entrada y salida se analizan utilizando un cromatógrafo de gases en línea y los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Catalizador 1		Catalizador 2		Catalizador 3		Catalizador 4	
Catalizador	Pd/ Al ₂ O ₃		Ru/ Al ₂ O ₃		Ru/ Al ₂ O ₃		Ru/ Al ₂ O ₃	
Temp. reactor	97,1 °C		200 °C		217 °C		197 °C	
	Alimentació	Product	Alimentació	Product	Alimentació	Product	Alimentació	Product

	n	o	n	o	n	o	n	o
C ₂ H ₄ (%)	23,3	21,6	22,6	22,2	22,1	21,6	22,2	22,0
H ₂ (%)	9,6	7,68	9,1	8,6	8,7	8,3	8,5	8,1
C ₂ H ₂ (ppm)	406	0,4	680	<0,5	656	<0,5	668	<0,5
NO (ppm)	0,413	<0,010	0,62	0,01	0,707	0,015	0,584	0,017
O ₂ (ppm)	3663	3561	2891	0,37	2787	0,54	2792	0,32
CO(%)	0,59	0,50	2,18	1,88	2,38	2,09	2,32	1,99
C ₂ H ₆ (ppm)	60	27270	37	2638	34	1821	36	3197

Como se indica en la Tabla 1, el catalizador de paladio y los catalizadores de rutenio retienen eficazmente etileno e hidrógeno en el flujo de gas, aunque los catalizadores de rutenio retienen un porcentaje relativo más alto de estos gases que el observado en el catalizador de paladio. Además, el catalizador de paladio y los catalizadores de rutenio reducen eficazmente los niveles de óxidos de nitrógeno y acetileno presentes en el flujo de alimentación. Sin embargo, los catalizadores de rutenio son significativamente más eficaces para eliminar el oxígeno del flujo de alimentación que el catalizador de paladio. También, muy probablemente porque los catalizadores de rutenio son menos activos para la hidrogenación de etileno que el catalizador de paladio, se produce menos etano cuando el flujo de alimentación que contiene etileno entra en contacto con los catalizadores de rutenio que cuando el flujo de alimentación entra en contacto con el catalizador de paladio.

El catalizador 5 se prueba en el reactor de flujo continuo a varias temperaturas del reactor, y con monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno adicionales en el flujo de alimentación. Aproximadamente 50 cc de catalizador se cargan en el reactor, la temperatura del reactor se ajusta a una temperatura predeterminada (como se indica en la Tabla 2) y un flujo de alimentación que contiene etileno contaminado con oxígeno, acetileno y de manera opcional, óxido nítrico, monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno, se suministra a través del reactor a una velocidad espacial horaria de gas de 2500 h⁻¹, manteniendo la presión a 1,9 MPa. Las muestras de gas de un reactor de entrada y salida se analizan utilizando un cromatógrafo de gases en línea y los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Ru/Al ₂ O ₃									
	Temperatura			Adición de CO			Adición de H ₂ S			
Variable										
Temp. reactor	139 °C		154 °C	162 °C		176 °C	186 °C			
Gas Comp	Alimentación	Producto	Producto	Alimentación	Producto	Producto	Alimentación	Producto	Producto	Producto
C ₂ H ₄ (%)	24,08	22,33	22,52	23,68	23,44	23,38	23,68	22,24	23,39	21,8
H ₂ (%)	10,21	9,89	9,70	10,5	9,7	9,6	10,5	9,7	9,7	10,7
CO(%)	1,1	0,79	0,73	2,39	2,11	2,11	2,39	2,13	2,03	2,06
H ₂ S(ppm)	-	-	-	-	-	-	-	0	8	18
C ₂ H ₂ (ppm)	469	2,5	0,4	501	<0,5	<0,5	501	<0,5	<0,5	<0,5
NO (ppm)	0,5	0,016	0,008	0,959	0,020	0,023	0,959	0,013	0,017	0,017
O ₂ (ppm)	2869	113	0,85	3181	43	0,54	3181	0,1	0,2	1,4
C ₂ H ₆ (ppm)	21	1610	3850	17	1162	2742	17	2888	1440	830

Como se indica en la Tabla 2, incluso bajo condiciones adversas de niveles relativamente altos de CO y sulfuro de hidrógeno, el catalizador de rutenio retiene eficazmente etileno e hidrógeno en el flujo de gas. Además, el catalizador de rutenio reduce eficazmente los niveles de acetileno y oxígeno presentes en el flujo de alimentación y produce cantidades relativamente bajas de etano no deseado.

De este modo, poniendo en contacto un flujo de alimentación que contiene etileno que comprende además hidrógeno, monóxido de carbono, oxígeno, acetileno y óxido nítrico con un catalizador de rutenio soportado, donde el catalizador comprende entre 0,01 % en peso y 5 % en peso de rutenio, en un reactor de flujo continuo con el catalizador mantenido a una temperatura de al menos 120 °C aproximadamente, se pueden eliminar los acetilenos, óxidos de nitrógeno y el oxígeno del flujo de gas con una pérdida mínima de etileno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para purificar etileno a partir de un flujo de gas que comprende etileno, obtenido de procesos de craqueo de vapor o craqueo catalítico, en el que el flujo de gas que comprende etileno comprende además acetileno, metilacetileno, oxígeno y óxidos de nitrógeno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto el flujo de gas que comprende etileno con un catalizador de rutenio soportado que comprende entre el 0,01 % y el 5 % en peso de rutenio, donde el rutenio es soportado en alúmina, donde el catalizador de rutenio soportado se calienta a una temperatura de al menos 120 °C antes de entrar en contacto con el flujo de gas y se mantiene a una temperatura de 120 °C a 300 °C, donde la presión parcial de hidrógeno se mantiene entre 0,10 MPa y 1 MPa con una velocidad espacial horaria de gas de 1000 h⁻¹ a 5000 h⁻¹ y donde el flujo de gas hace contacto con el catalizador soportado hasta que el flujo de gas purificado comprenda menos de 1 ppm de acetileno/metilacetileno, menos de 1 ppm de óxidos de nitrógeno y menos de 1 ppm de oxígeno, donde el flujo de gas hace contacto con el catalizador en un reactor de flujo continuo.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el flujo de gas tiene una velocidad espacial horaria de 1500 h⁻¹ a 3500 h⁻¹ con una concentración de hidrógeno del 5 % al 15 % y la presión parcial de hidrógeno se mantiene entre 0,10 MPa y 0,3 MPa.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de rutenio soportado
20 comprende además un promotor.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, donde el promotor es seleccionado de entre el grupo que consiste en plata, oro, cobre, zinc, bismuto, plomo o combinaciones de los mismos.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el catalizador de rutenio soportado se reduce; o donde el catalizador de rutenio soportado se azufra.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el procedimiento comprende:
- 30 (a) cargar un reactor de flujo continuo con el catalizador de rutenio soportado en alúmina;
(b) calentar el catalizador a una temperatura de al menos 120 °C en el reactor y mantener el catalizador a una temperatura de 120 °C a 300 °C.
(c) suministrar el flujo de gas que comprende etileno en el reactor bajo una presión parcial de hidrógeno de entre 0,10 MPa y 1 MPa con una velocidad espacial horaria de 1000 h⁻¹ a 5000 h⁻¹, de modo que el flujo de gas esté en
35 contacto con el catalizador; y
(d) eliminar el flujo de gas que comprende etileno del contacto con el catalizador.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde la presión parcial de hidrógeno se mantiene entre aproximadamente 0,10 MPa y 0,3 MPa con una velocidad espacial horaria de gas de
40 aproximadamente 1500 h⁻¹ a 3500 h⁻¹ y con una concentración de hidrógeno del 5 % al 15 %.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde el catalizador de rutenio soportado comprende además un promotor seleccionado de entre el grupo que consiste en plata, oro, cobre, zinc, bismuto, plomo o combinaciones de los mismos.
- 45 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, donde después de la etapa (a) y antes de la etapa (c), el catalizador se reduce, mientras está en el reactor, en hidrógeno o en un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de al menos 100 °C durante al menos un minuto; o donde después de la etapa (a) y antes de la etapa (c), el catalizador se azufra, mientras está en el reactor, en un flujo de gas que contiene azufre a una
50 temperatura de al menos 150 °C durante al menos un minuto.