

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 047**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00	(2006.01)	C01G 53/04	(2006.01)
B01J 23/882	(2006.01)		
B01J 27/04	(2006.01)		
B01J 27/051	(2006.01)		
B01J 37/20	(2006.01)		
C01G 45/00	(2006.01)		
C07C 319/26	(2006.01)		
C07C 321/14	(2006.01)		
C10G 45/08	(2006.01)		
C01G 51/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2007 PCT/FR2007/052579**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2008 WO08087330**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007 E 07871990 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2094386**

54 Título: **Agente de sulfuración de catalizador de hidrot ratamiento y su utilización para la presulfuración in situ y ex situ**

30 Prioridad:

22.12.2006 FR 0655884
21.05.2007 US 939152 P
03.09.2007 FR 0757330

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2019

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

HUMBLLOT, FRANCIS;
SCHMITT, PAUL GUILLAUME y
FREMY, GEORGES

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 715 047 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

Agente de sulfuración de catalizador de hidrotratamiento y su utilización para la presulfuración in situ y ex situ

La presente invención se refiere al dominio del hidrotratamiento de cargas hidrocarbonadas y tiene más particularmente por objeto un procedimiento de presulfuración de los catalizadores utilizados con este fin.

5 Los catalizadores de hidrotratamiento de cargas hidrocarbonadas, a los que se refiere la presente invención, se utilizan en condiciones apropiadas para convertir en presencia de hidrógeno los compuestos organosulfurados en hidrógeno sulfurado, operación que se denomina hidrodesulfuración (HDS), y para convertir los compuestos organonitrogenados en amoníaco, en una operación que se denomina hidrodesnitrogenación (HDN).

10 Estos catalizadores son generalmente a base de metales de los grupos VI B y VIII de la clasificación de la tabla periódica de los elementos, tales como el molibdeno, el wolframio, el níquel y el cobalto. Los catalizadores de hidrotratamiento más corrientes se formulan a partir de los sistemas de cobalto-molibdeno (Co-Mo), níquel-molibdeno (Ni-Mo) y níquel-wolframio (Ni-W), depositados sobre soportes minerales porosos tales como alúminas, sílices, sílices-alúminas. Estos catalizadores fabricados industrialmente con tonelajes muy grandes, se suministran al usuario en sus formas de óxido (por ejemplo, los catalizadores de óxido de cobalto-óxido de molibdeno sobre alúmina, simbolizados con la abreviatura: Co-Mo/alúmina).

15 Sin embargo, estos catalizadores no son activos en las operaciones de hidrotratamiento más que en forma de sulfuros metálicos. Por esta razón, antes de ser utilizados, deben estar sulfurados.

20 En cuanto a la activación de los catalizadores de hidrotratamiento, la sulfuración de estos catalizadores es una etapa importante para obtener el máximo de sus prestaciones en HDS y en HDN. Como indican los autores de *Hydrotreating Catalysis* (Catalysis, vol. 11, 1996, pág. 25, editado por J. R. Anderson y M. Boudart), la experiencia práctica ha mostrado que el procedimiento de sulfuración puede tener una influencia significativa sobre la actividad y la estabilidad del catalizador, y se han dedicado muchos esfuerzos a mejorar los procedimientos de sulfuración.

25 El método de sulfuración de un catalizador más directo consiste en tratar este último con sulfuro de hidrógeno mezclado con hidrógeno. Sin embargo, este método, que ha sido objeto de numerosas patentes (US 3.016.347, US 3.140.994, GB 1.309.457, US 3.732.155, US 4.098.682, US 4.132.632, US 4.172.027, US 4.176.087, US 4.334.982, FR 2.476.118), presenta problemas considerables (toxicidad aguda, dificultad de suministro de H₂S), que no permite su empleo en todos los emplazamientos industriales

30 Los procedimientos industriales de sulfuración de los catalizadores se llevan a cabo generalmente bajo presión de hidrógeno, con cargas líquidas que ya contienen los compuestos sulfurados como agentes de sulfuración. El método utilizado principalmente en el pasado por los refinadores consistía en sulfurar los catalizadores con cargas de petróleo sulfuradas, pero esta técnica presentaba inconvenientes importantes a causa de la dificultad en transformar los compuestos sulfurados en sulfuro de hidrógeno. Para evitar la reducción de los catalizadores por el hidrógeno, las sulfuraciones, iniciadas a baja temperatura, deben llevarse a cabo lentamente para obtener una sulfuración completa de los catalizadores a temperatura elevada.

35 Se han propuesto aditivos sulfurados para mejorar la sulfuración de los catalizadores. El método consiste en incorporar un compuesto sulfurado (agente de siembra) con una carga tal como una nafta o a una fracción particular tal como un VGO (vacuum gas oil) o un LGO (light gas oil).

40 En el documento de patente US 3.140.994, se reivindica por primera vez el empleo de compuestos sulfurados en forma no oxidada, y especialmente: disulfuro de carbono, tiofeno, mercaptanos, sulfuros orgánicos, especialmente disulfuros de dialquilo, disulfuros de diarilo, ilustrándose con sulfuro de dimetilo (DMDS).

45 El documento de patente EP 64.429 describe un método eficaz de sulfuración, por medio de una carga de sulfuración constituida por una mezcla de al menos un compuesto sulfurado y de una carga hidrocarbonada y de un perfil de temperatura específico; entre los compuestos sulfurados se citan el sulfuro de carbono, los mercaptanos, los compuestos tiofénicos, (di)sulfuros, sulfuro de hidrógeno, el disulfuro de dimetilo (DMDS) es preferido particularmente para la sulfuración de los catalizadores y el disulfuro de dimetilo está descrito en la patente.

50 H. Hallie (Oil and Gas Journal, Dec. 20, 1982, págs. 69-74) evalúa estos procedimientos de sulfuración bajo hidrógeno, que se llevan a cabo directamente en los reactores de hidrotratamiento. Se han comparado estas diferentes técnicas de sulfuración de catalizadores, denominadas "in situ", y los trabajos han mostrado que la sulfuración con una carga líquida adicionada de un agente de sulfuración (materia prima de siembra) con la propiedad de descomponerse a baja temperatura es la mejor técnica de sulfuración. La técnica sin agente de sulfuración adicional (materia prima sin siembra) proporciona un catalizador sulfurado menos activo. El agente de sulfuración que se prefiere añadir a la carga es el disulfuro de dimetilo. El documento de patente US 5.820.749 describe un procedimiento catalítico de hidrogenación de hidrocarburos insaturados conocido también con el nombre de hidrotratamiento. El catalizador se activa con un agente de sulfuración en presencia de hidrógeno. El agente de sulfuración puede ser el disulfuro de metilo, el disulfuro de etilo, el disulfuro de propilo o el disulfuro de butilo, sin precisar la pureza de los agentes de sulfuración mencionados.

Es conocido por la persona experta en la técnica que los disulfuros de dialquilo pueden utilizarse como agentes de sulfuración, sin embargo solo el disulfuro de dimetilo se ha citado explícitamente como agente de sulfuración. El disulfuro de dimetilo es por cierto el agente de sulfuración de referencia en la industria a día de hoy.

5 Los polisulfuros orgánicos han sido recomendados también como agentes de sulfuración para la sulfuración de catalizadores. El documento de patente US 4.725.569 describe la utilización de un polisulfuro orgánico de tipo RS_xR' (R y R' son los grupos de alquilo de C1-C20, que pueden ser idénticos o diferentes, x está comprendido entre 2 y 8, excluyendo el DMDS) que consiste en impregnar a temperatura ambiente el catalizador con una disolución que contiene el polisulfuro, eliminar luego el disolvente inerte, y al final llevar a cabo la sulfuración bajo hidrógeno del catalizador cargado en el reactor de hidrot ratamiento.

10 En el documento de patente EP 298.111 se describe un procedimiento de sulfuración de catalizador por paso simultáneo de hidrógeno y de una carga hidrocarbonada que contiene un agente de sulfuración de fórmula RS_nR' (R y R' son radicales de alquilo de C1-C4, que pueden ser idénticos o diferentes, con n comprendido entre 3 y 10).

15 El documento de patente WO 01/96499 describe la utilización de mezclas de disulfuros que provienen de una unidad de desulfuración de GLP (gas licuado de petróleo) de una unidad de refinado de petróleo, a las que se han retirado los compuestos caústicos y sódicos, como agentes de sulfuración. Estas mezclas de disulfuros consisten en general en más de 98 % de disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo y disulfuro de etilo y metilo.

20 El documento de patente EP 0976726 describe una composición a base de DMDS con olor enmascarado, que contiene hasta 1 % en peso de un agente enmascarante de olor, elegido entre la vainillina, la etilvainillina y ciertos ésteres. Este enmascaramiento no es eficaz si el contenido en impurezas en el DMDS está limitado, típicamente menos de 500 ppm de metilmercaptano, menos de 1 % de sulfuro de dimetilo.

25 Es conocido por el experto en la técnica que los polialquilsulfuros RS_xR' (x es el intervalo medio en azufre y $x \geq 3$) se descomponen a una temperatura más baja que los sulfuros de dialquilo tales como el DMDS, lo que presenta la ventaja de permitir una sulfuración más rápida de los catalizadores, ventaja utilizada en la industria. Sin embargo, el inconveniente principal de los polisulfuros, igualmente bien conocido en la industria, es la formación de azufre sólido y/o de depósito sólido que se genera en el tratamiento térmico de activación del catalizador; el azufre sólido y/o el depósito sólido pueden depositarse en los diferentes elementos de la refinería, y crear de este modo atascos muy nocivos para la conducción de la unidad industrial. Aunque los polisulfuros se descomponen a más baja temperatura que los disulfuros de alquilo, la formación de depósito y/o de azufre sólido relacionado con su utilización representa un problema para los refinadores, que prefieren el disulfuro de dimetilo, que queda como el agente de sulfuración de referencia en la industria.

30 Se han propuesto recientemente nuevas técnicas de sulfuración de los catalizadores, que comprenden dos etapas. En una primera etapa, denominada "ex situ", el catalizador es preactivado en ausencia de hidrógeno en el exterior de la refinería, después de haberse impregnado de un agente de sulfuración.

35 El documento de patente EP 130.850 describe un procedimiento de presulfuración ex situ de catalizador, que consiste en tratar dicho catalizador con la ayuda de al menos un agente de sulfuración de fórmula tipo RS_nR' (R y R' son radicales orgánicos de C1-C150 (alquilo, nafténico, arilo, alquilarilo, arilalquilo) que pueden ser idénticos o diferentes, con n comprendido entre 3 y 20) utilizado en disolución en un disolvente; el catalizador en forma de óxido es impregnado con una disolución de polisulfuros orgánicos, (por ejemplo TPS 37 o TNPS comercializados por ARKEMA), preferiblemente en un hidrocarburo de tipo trementina "white spirit". Esta etapa preliminar de incorporación al catalizador de un compuesto sulfurado de naturaleza particular se completa por un tratamiento térmico del catalizador en ausencia de hidrógeno a temperaturas que no sobrepasen 150°C. Esta operación tiene por efecto eliminar el disolvente orgánico y asegurar la fijación del azufre en el catalizador por medio de los polisulfuros orgánicos. En este punto de presulfuración, el catalizador es estable al aire y puede manipularse sin una precaución particular. Se suministra en este estado al usuario, quien, después de cargarlo en el reactor de hidrot ratamiento, puede lograr la sulfuración del catalizador bajo hidrógeno para la transformación total de los metales en sulfuros metálicos en el reactor de hidrot ratamiento, en presencia de hidrógeno. Las técnicas "ex situ" desarrolladas actualmente a escala industrial utilizan como productos sulfurados polisulfuros orgánicos o azufre.

45 Otros compuestos orgánicos polisulfurados, de diferentes estructuras, se han propuesto también para la presulfuración de catalizadores "ex situ". Los productos recomendados en los documentos de patente FR 2.627.104 y EP 329.499 tienen por fórmula general: $R'-(Sy-R-Sx-R-Sy)-R'$ y se obtienen a partir de olefinas y cloruro de azufre, mediante una serie de etapas sucesivas, que hacen intervenir una reacción con un monohalogenuro orgánico seguido de una reacción con un polisulfuro alcalino. En el documento de patente EP 338.897, los productos reivindicados se sintetizan a partir de olefinas y cloruro de azufre con una reacción complementaria con un mercapturo alcalino o un mercaptato polisulfuro alcalino.

55 La presente invención se refiere a un nuevo agente de sulfuración con la ventaja no solamente de descomponerse a más baja temperatura que el disulfuro de dimetilo, considerado como el agente de sulfuración de referencia de la industria, permitiendo una sulfuración más rápida del catalizador, sino también limitar muy significativamente los depósitos sólidos, especialmente de azufre, con relación a los polisulfuros.

El agente de sulfuración conforme a la invención consiste esencialmente en disulfuro de dietilo (DEDS) o disulfuro(s) de dipropilo (DPDS) o disulfuro(s) de dibutilo (DBDS) conforme a la reivindicación 1; presenta la ventaja de

descomponerse a más baja temperatura que el disulfuro de dimetilo, y también de no formar un depósito sólido, especialmente vinculado al azufre, a diferencia de los polisulfuros.

5 En el sentido de la presente invención, la expresión “consiste esencialmente en”, significa que contiene menos de 20.000 ppm de impurezas, preferiblemente menos de 10.000 ppm de impurezas, y ventajosamente menos de 5.000 ppm de impurezas. Por impurezas, se entiende pequeñas cantidades de uno o varios sulfuros que se pueden representar mediante la fórmula $R\text{SnR}'$, y n representa el intervalo medio de azufre, que va de 1 a 10, y R y R' representan H o una cadena alquílica, cicloalquílica, arílica, lineal o ramificada, de C_1 - C_{24} , tales como por ejemplo el DMDS, el sulfuro de dimetilo, el metilmercaptano, el etilmercaptano, DPDS y/o DBDS, mientras que el agente de sulfuración consiste esencialmente en DEDS.

10 Por disulfuro(s) de dipropilo (DPDS) y disulfuro(s) de dibutilo, se entiende el o los isómeros de disulfuro de dipropilo y respectivamente de disulfuro de dibutilo, por ejemplo disulfuro de n-propilo y/o isopropilo, disulfuro de n-, iso- o terc-butilo.

15 Conforme a un modo de realización preferido, el agente de sulfuración conforme a la invención comprende además al menos una base perfumante y/o un agente enmascarante de olores, elegido por ejemplo entre los enmascarantes de olores, solos o en mezcla, descritos en el documento de patente EP 0976726, tales como especialmente la vainillina, la etilvainillina, los ésteres de fórmula $R^1\text{CO}_2\text{R}^2$ en la que R^1 representa un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente insaturado, y R^2 representa un radical hidrocarbonado, lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 2 a 8 átomos de carbono, eventualmente insaturado.

En general, el contenido en agente(s) enmascarante(s) y/o base perfumante es inferior o igual a 1 % en peso, del peso total del agente de sulfuración, típicamente de 0,1 a 0,5 % en peso.

20 Con relación a la actividad de los catalizadores de hidrot ratamiento sulfurado con DMDS, de manera sorprendente, la actividad de los catalizadores de hidrot ratamiento sulfurado con un agente de sulfuración conforme a la invención mejora significativamente.

25 El agente de sulfuración conforme a la invención puede utilizarse especialmente para presulfurar “in situ” los catalizadores de hidrot ratamiento que contienen un soporte con base de al menos un óxido de un metal o de un metaloide y al menos un metal activo; en este caso, puede, por ejemplo, introducirse mezclado con un gasóleo, bajo presión de hidrógeno, que puede ir desde la presión atmosférica hasta 20 MPa, pero está preferiblemente comprendida entre 1 y 5 MPa, dominio de presión utilizado frecuentemente en la industria. Esta etapa se lleva a cabo a una temperatura que puede llegar hasta 350°C (una temperatura más elevada permite reducir la duración de la sulfuración, pero aumenta muy significativamente los riesgos de coquización).

30 Es ventajoso llevar a cabo esta etapa en dos fases:

- una sulfuración primaria efectuada a una temperatura que va de 150 a 250°C, preferiblemente de 210 a 230°C, con el fin de reducir al mínimo el tiempo necesario para la obtención de la penetración de H_2S en el gas de salida, sin correr el riesgo de una reducción prematura, y luego
- una sulfuración secundaria efectuada a una temperatura que va de 250 a 350°C, preferiblemente de 290 a 330°C, y de una duración para tener una concentración constante de H_2S en los gases de salida.

La disposición de hidrógeno expresada con relación al caudal de hidrógeno en litros en condiciones normales sobre el caudal del gasóleo en litros está comprendida entre 50 y 500 NI/l, preferiblemente entre 100 y 300 NI/l.

40 La velocidad volumétrica horaria (VVH), definida como la relación entre el caudal volumétrico horario de gasóleo y el volumen de catalizador, puede ir de 0,1 a 5 h^{-1} , y está comprendido preferiblemente entre 1 y 3 h^{-1} , intervalo utilizado de forma habitual industrialmente.

La cantidad total de azufre aportado por el nuevo agente de sulfuración de la invención puede ir en general de 100 a 250 % en peso de azufre requerido estequiométricamente para la transformación total en sulfuros de los óxidos del catalizador.

El agente de sulfuración conforme a la invención puede utilizarse también para una presulfuración “ex situ”.

45 La incorporación del azufre en el catalizador se lleva a cabo por puesta en contacto del catalizador en ausencia de hidrógeno, y permite obtener con una gran precisión el grado de sulfuración esperado. Esta incorporación se lleva a cabo en general a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C, preferiblemente entre 0 y 30°C, y ventajosamente a temperatura ambiente.

50 El agente de sulfuración se utiliza en general diluido en un disolvente adecuado, que depende especialmente de la naturaleza del agente de sulfuración.

El disolvente puede elegirse entre los disolventes siguientes, solo o en mezcla:

hidrocarburo ligero, que ebulle entre alrededor de 60 y 95°C,

hidrocarburo de tipo hexano, que ebulle entre alrededor de 63 y 68°C,

hidrocarburo de tipo F, que ebulle entre alrededor de 100 y 160°C, y que contiene generalmente de 10 a 20 % de hidrocarburos aromáticos,

5 hidrocarburo de tipo trementina, que ebulle entre alrededor de 150 y 250°C, y que contiene generalmente de 14 a 22 % de hidrocarburos aromáticos,

toda fracción hidrocarbonada o no, equivalente a los hidrocarburos precedentes.

10 En los ejemplos siguientes, se indican las temperaturas de descomposición del DEDS y del DMDS utilizados en un procedimiento de sulfuración del catalizador, y se determinan los depósitos sólidos, especialmente relacionados con el azufre, generados por la presencia de DEDS conforme a la invención o de un polisulfuro utilizado clásicamente como agente de sulfuración (ditertiobutilpolisulfuro).

El ejemplo 3 muestra la mejora de la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento por sulfuración con DEDS con un aditivo de base perfumante, con respecto a una sulfuración con DMDS con la misma base perfumante como aditivo.

Ejemplo 1

15 Se introducen 40 cm³ de un catalizador comercial de hidrotratamiento de tipo CoMo en forma de óxido, en un reactor equipado de una sonda de temperatura que permita conocer la temperatura dentro del catalizador. El reactor se coloca en un horno que permite barrer un amplio intervalo de temperaturas, pudiendo llegar hasta 300°C.

20 A un gasóleo no desulfurado de tipo SRGO (Straight run Gas oil) se añade 0,8% de azufre aportado por un agente de sulfuración, sea DMDS o DEDS. El gasóleo con aditivo se introduce luego a temperatura ambiente con un caudal de 80 cm³/h bajo un caudal de hidrógeno de 20 l/h. Luego, la temperatura del horno se regula para alcanzar 150°C en el lecho del catalizador. El caudal de gasóleo y de hidrógeno se fijan respectivamente a 80 cm³/h y 20 l/h. Los efluentes gaseosos a la salida del reactor se analizan mediante cromatografía, para seguir la evolución de la concentración de H₂S, representativa de la descomposición del agente de sulfuración. Una vez obtenido un valor estable de concentración de H₂S a 150°C, es decir [H₂S]_{T=150°C}, la temperatura del lecho del catalizador se aumenta 10°C con el fin de determinar la concentración en el equilibrio de H₂S a 160°C, es decir, [H₂S]_{T=160°C}. Esta operación se repite aumentando la temperatura de 10°C en 10°C, hasta alcanzar temperaturas en las que la concentración de H₂S permanece estable y máxima, es decir, [H₂S]_{máx}. A cada temperatura intermedia, se conoce por lo tanto la concentración de H₂S, es decir, [H₂S]_T. La tasa de descomposición del agente de sulfuración a una temperatura T se expresa en %, como la relación [H₂S]_T/[H₂S]_{máx}×100.

La tabla siguiente agrupa las tasas de descomposición del disulfuro de dimetilo y del disulfuro de dietilo:

Temperatura (°C)	150	200	240	250
Tasa de descomposición del agente de sulfuración = DMDS (%)	0	31	66	100
Tasa de descomposición del agente de sulfuración = DEDS (%)	2,5	53	99	100

30

Se confirma que el DEDS se descompone a temperatura más baja que el DMDS.

Ejemplo 2

35 Un tubo de Incoloy 800HT de 30 cm de longitud y 7,7 de diámetro se coloca en un horno con el fin de hacer variar la temperatura en el interior del tubo entre 200 y 400°C. Se introduce un agente de sulfuración en el tubo mezclado con el nitrógeno, con el fin de respetar un caudal de inyección de azufre de 0,8 g de azufre/h, y un caudal de nitrógeno de 4 l/h. El agente de sulfuración se introduce de esta manera durante 3 horas. A la salida del tubo, los efluentes se condensan y recuperan. Después de 3 horas de inyección, los condensados recuperados se filtran y, llegado el caso, el sólido se recupera y se pesa.

40 Los diferentes agentes de sulfuración ensayados son el DMDS, el DEDS, el DPDS, el DBDS y un ditertiobutilpolisulfuro, comercializado por Arkema con la denominación TPS54.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla siguiente:

Agente de sulfuración	TPS54	DMDS	DEDS	DPDS	DBDS
Temperatura (°C)	350	350	350	350	350
Depósito sólido (g)	1,8	0	0	0	0

A la vista de estos resultados, parece que ni el DEDS, el DPDS, el DBDS forman el depósito sólido, contrariamente al TPS54. Estas medidas confirman la formación posible de depósito sólido observada industrialmente cuando se utilizan los polisulfuros como agente de sulfuración.

Ejemplo 3

5 Con el fin de comparar la actividad del DMDS al que se añaden 3.000 ppm de un agente enmascarante de olor con la del DEDS al que se añaden 3.000 ppm del mismo agente enmascarante, se realizó un ensayo de actividad sobre una referencia de hidrot ratamiento. Esta referencia representa una unidad industrial de hidrot ratamiento. El reactor es cargado con un catalizador comercial de tipo níquel-molibdeno (NiMo) soportado sobre alúmina. El reactor tiene un volumen de 300 ml, un diámetro de 17,4 mm y una altura de 1.300 mm. El catalizador es cargado entre dos capas de carburo de silicio, material silicocarbonado inerte que asegura una mejor distribución de los fluidos. El volumen de catalizador cargado es de 20 ml. La carga de sulfuración utilizada es un gasóleo que proviene de la destilación atmosférica del petróleo crudo (Straight Run Gas Oil: SRGO) al que se añade 1% de azufre que procede del agente de sulfuración. Como el DMDS y el DEDS no tienen el mismo contenido en azufre, este procedimiento permite comparar cosas comparables. La sulfuración se ha llevado a cabo a una presión de 4,5 MPa, una velocidad volumétrica horaria (VVH) de 1 h⁻¹ y una relación de H₂/hidrocarburo (HC) de 200 NI/I de la siguiente manera:

- Subida de temperatura de 150°C a 230°C, a razón de 25°C/h bajo carga de sulfuración.
- Seguimiento continuo del contenido de H₂S y otros mercaptanos en los gases de salida del reactor.
- Etapa de temperatura a 230°C, mantenida durante 4 h (que permite alcanzar una penetración de H₂S superior a 3000 ppm).
- 20 - Subida de temperatura de 230°C a 350°C, a razón de 25°C/h.
- Etapa de 12 h a 350°C.
- Parada de la carga de sulfuración y cambio a la carga de ensayo.

La carga de ensayo utilizada es una mezcla de Straight Run Gas Oil (SRGO) y de Light Crude Oil (LCO) en una relación 70/30, con un contenido en azufre total de 10.400 ppm.

25 El ensayo de desulfuración se realiza luego a diferentes temperaturas (340°C, 350°C y 360°C) con periodos de estabilización, con el fin de conocer la eficacia del catalizador sulfurado.

El contenido en azufre total en la carga después del paso en el reactor de hidrot ratamiento se determina en continuo durante el ensayo de desulfuración.

30 El agente enmascarante de olor tiene la composición ponderal siguiente: acetato de isoamilo (25 %), ortoftalato de dietilo (50 %), butirato de 2-metilbutilo (15 %) y acetato de bencilo (10 %).

Los resultados se presentan en la figura 1.

Se constata que el DEDS con aditivo permite obtener el mismo nivel de desulfuración (10 ppm) que el DMDS con aditivo, pero con 5°C menos (353 °C) en lugar de 358°C), lo que es muy significativo para una unidad de hidrot ratamiento.

35

REINVINDICACIONES

- 5 1. Agente de sulfuración de catalizador de hidrotratamiento que contiene un soporte con base de al menos un óxido de un metal o de un metaloide y al menos un metal activo, caracterizado por que consiste esencialmente en un disulfuro elegido entre el disulfuro de dietilo (DEDS), el/los disulfuro(s) de dipropilo (DPDS) o el/los disulfuro(s) de dibutilo (DBDS), y por que contiene menos de 20.000 ppm de trazas de uno o varios sulfuros de fórmula $RSnR'$, y n representa el intervalo medio de azufre, que va de 1 a 10, y R y R' representan H o una cadena alquílica, cicloalquílica, arílica, lineal o ramificada, de C_1 - C_{24} .
2. Agente de sulfuración conforme a la reivindicación 1, caracterizado por que comprende hasta 10.000 ppm, y ventajosamente hasta 5.000 ppm de dichas trazas.
- 10 3. Agente de sulfuración conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que comprende al menos un agente enmascarante de olor y/o una base perfumante.
4. Agente de sulfuración conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende hasta 1 % en peso de al menos un agente enmascarante de olor y/o una base perfumante del peso total del agente de sulfuración, preferiblemente de 0,1 a 0,5 %.
- 15 5. Procedimiento de presulfuración de catalizador que contiene un soporte con base de al menos un óxido de un metal o de un metaloide y al menos un metal activo, caracterizado por que el agente de sulfuración es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Procedimiento de presulfuración de catalizador conforme a la reivindicación 5, en el que la presulfuración se lleva a cabo de manera "ex situ".
- 20 7. Procedimiento de presulfuración de catalizador conforme a la reivindicación 5, en el que la presulfuración se lleva a cabo de manera "in situ".

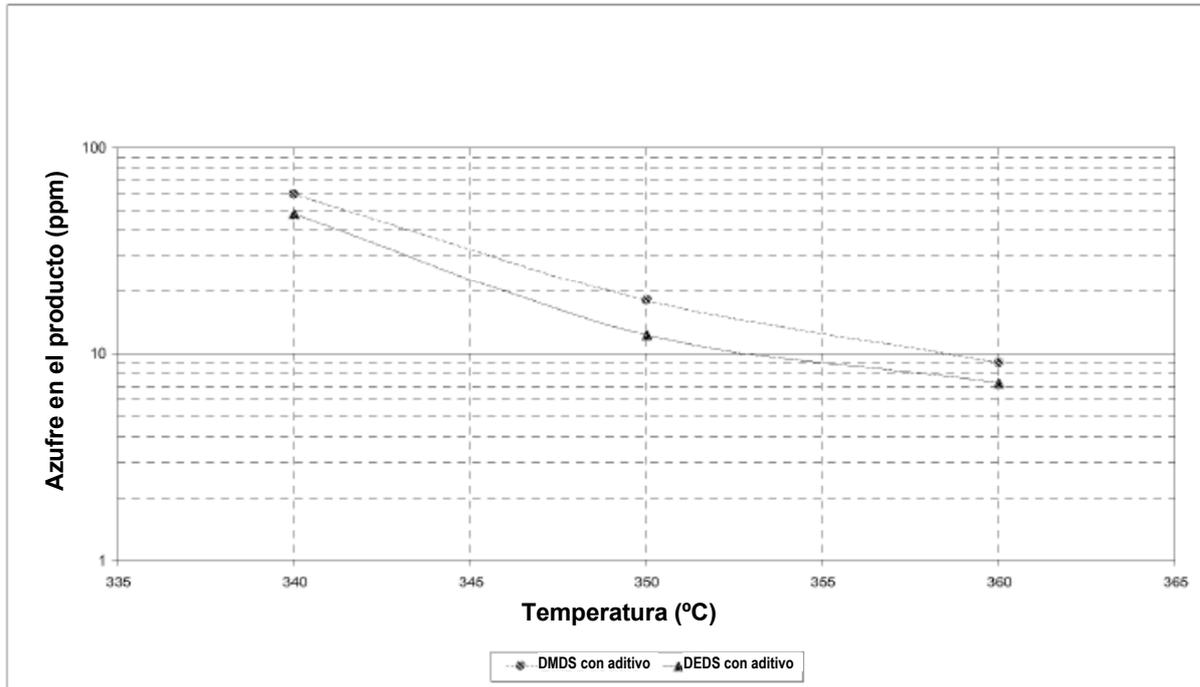


Figura 1