

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 186**

51 Int. Cl.:

C10G 65/02 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2014 PCT/FR2014/050466**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135780**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2014 E 14713211 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2964732**

54 Título: **Método para el inicio de unidades de hidrotreatmento o de hidroconversión**

30 Prioridad:

06.03.2013 FR 1351993

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

28.06.2019

73 Titular/es:

**EURECAT S.A. (100.0%)
Quai Jean Jaurès B.P. 45
07800 La Voulte-sur-Rhône, FR**

72 Inventor/es:

DUFRESNE, PIERRE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 718 186 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

Método para el inicio de unidades de hidrot ratamiento o de hidroconversión

5 La invención se refiere a los métodos de hidrot ratamiento o de hidroconversión de cargas petrolíferas. Permiten eliminar los hetero-elementos azufre y nitrógeno así como modificar el esqueleto de carbono de los hidrocarburos. Estos métodos usan reacciones de hidrot ratamiento (hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrogenación de compuestos insaturados) y en ciertos casos, reacciones de hidroconversión (hidrocraqueo, hidroisomerización), las cuales se favorecen con catalizadores cuyas fases activas contienen sulfuros metálicos.

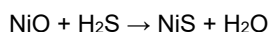
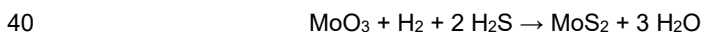
10 Estos métodos se realizan en unidades que pueden contener uno o varios reactores colocados en serie, cada reactor pudiendo contener uno o varios lechos catalíticos.

15 Los catalizadores usados para las reacciones de hidrot ratamiento y de hidroconversión incluyen un soporte (por ejemplo alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolita, alúmina boro, solo o en mezcla), y al menos un elemento hidrodeshidrogenante, tal como al menos un metal de los grupos VI y/o VIII no noble (por ejemplo molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel). Generalmente se usa un par de dos de estos metales, por ejemplo, uno de los pares cobalto-molibdeno, níquel-molibdeno, níquel-tungsteno.

20 Las reacciones de hidrot ratamiento generalmente se realizan en presencia de hidrógeno, entre 200 y 400 °C, a una presión comprendida por ejemplo entre 0,5 MPa y 20 MPa (5 y 200 bares), con una velocidad espacial (expresada en litros de carga inyectada por litro de catalizador y por hora) comprendida entre 0,2 y 8h-1. Por ejemplo, se trata de los hidrot ratamientos de cortes de nafta, queroseno o gasóleo, o incluso hidrot ratamientos de fracciones destiladas a vacío, en tratamiento previo de craqueo catalítico o de hidrocraqueo, o hidrot ratamientos de cargas más pesadas como los residuos atmosféricos o los residuos a vacío.

25 Las fases metálicas de los catalizadores nuevos son en general óxidos al final de su preparación. También se trata de óxidos después de su regeneración. Sin embargo, los metales de estos catalizadores no son activos para estas reacciones más que en forma sulfurada. Por lo tanto, es necesario realizar una sulfuración y una activación del catalizador previamente a su realización. La sulfuración se puede realizar *in situ*, es decir, en el reactor de la reacción o *ex situ*, es decir, fuera del reactor.

30 La sulfuración *in situ* se realiza sobre el catalizador cargado en el reactor inyectando un compuesto sulfurado en cantidad suficiente como para permitir la transformación de los óxidos metálicos del catalizador en puros. Este agente sulfurado es de tipo sulfuro, disulfuro, o polisulfuro, en ciertos casos es directamente hidrógeno sulfurado (H₂S). Lo más a menudo, se usan, DMDS (dimetildisulfuro), DMS (dimetilsulfuro), o TBPS (polisulfuro de terc-butilo), añadidos a una carga. La cantidad de azufre inyectado en general es un poco superior a la estequiometría necesaria para transformar los óxidos en sulfuros, a menudo de un 5 a un 15 % en peso de azufre con respecto al peso de catalizador, de acuerdo con la siguiente reacción para un catalizador de tipo NiMo:



45 La temperatura final de sulfuración a menudo es bastante aproximada a la temperatura de reacción (temperatura elegida para la reacción). Generalmente es superior a 250 °C, y a menudo se sitúa alrededor de 300-350 °C. El procedimiento de sulfuración en presencia de hidrógeno puede durar de varias horas a varios días, A menudo de 12 a 36 horas.

50 En el caso más frecuente en el que el compuesto sulfurado es DMDS, el procedimiento comprende en general dos grandes etapas: la primera consiste en inyectar el DMDS a temperatura moderada, a menudo comprendida entre 200 y 250 °C, después de esperará que todo el reactor se haya puesto en contacto con este compuesto. Este punto se verifica controlando la presión parcial de hidrógeno sulfurado (H₂S) en la salida del reactor. Una vez que el H₂S se detecta, el procedimiento se continúa mediante un aumento gradual de la temperatura hasta la temperatura final de activación. De aproximadamente 300-350 °C. Llegado a este nivel, el catalizador se considera como activo y la

55 etapa de hidrot ratamiento de la carga a tratar se puede realizar.

60 Los tres agentes sulfurantes principales son DMDS, TBPS, DMS, el primero siendo con gran diferencia el más usado. Una de las razones principales de la ventaja del DMDS es su relativa facilidad para transformarse en H₂S en las condiciones de inicio con respecto a un catalizador no activado. Generalmente se admite que está bien descompuesto a 220 °C. El DMS presenta el inconveniente de ser más estable y necesitan una temperatura de 60 a 80 °C superior. Por lo tanto el riesgo de reducción de las especies de óxidos del catalizador es más elevado, riesgo que no quieren correr muchos operarios. Los polisulfuros tales como el TBPS presentan también la ventaja de una descomposición fácil como el DMDS, incluso más fácil (de aproximadamente 20 °C más baja). Pueden presentar otros ciertos inconvenientes, en particular una viscosidad más elevada.

65

Por lo tanto, en la técnica anterior (documento US-4334982) se describe la sulfuración por medio de una mezcla de hidrógeno sulfurado generalmente diluida en hidrógeno ($H_2S/H_2 = 0,5-5\%$ en vol.) realizada de preferencia mediante etapas de temperatura (documento EP-B-64429).

Esta técnica anterior (documento EP-64429) también describe el método de sulfuración *in situ* con una carga líquida de sulfuración que contiene un 5-20 % en peso de compuestos aromáticos, desprovistos de compuestos diolefinicos y olefinicos, y que contiene un compuesto sulfurado (DMDS).

Esta sulfuración *in situ* permite fijar en el catalizador generalmente de un 50 a un 110 % aproximadamente de las cantidades estequiométricas de azufre calculadas para las cantidades de sulfuro de fórmula (según los metales presentes), CoS , NiS , MoS_2 , WS_2 .

La sulfuración también se puede realizar sin adición de compuesto sulfurado. Este método se denomina sulfuración de la carga. En los casos en los que una carga líquida de tipo gasóleo de destilación directa está disponible, y que esta carga tiene un contenido de azufre elevado, por ejemplo, superior a un 0,5 % en peso, y mejor un 1 % en peso, es posible aprovechar este azufre para sulfurar el catalizador.

Sin embargo, este método se usa poco ya que presenta varios inconvenientes. El primero es que generalmente se admite que el rendimiento del catalizador sulfurado de ese modo es bastante más inferior al método en el que un agente sulfurado se añade a la carga. El segundo es que necesita un tiempo claramente más elevado. En efecto el azufre contenido en una carga de gasóleo por ejemplo no está parcialmente disponible más que para transformarse en H_2S . Sin embargo, sea cual sea el método de sulfuración elegido, realmente es el de H_2S el agente sulfurante que va a realizar la transformación de los óxidos metálicos en sulfuros. En el caso de la sulfuración denominada de la carga, este azufre es tanto menos disponible cuando el catalizador no es activo para transformarla ya que todavía está en estado de óxido.

El riesgo común para todos los métodos de sulfuración es que el catalizador esté en contacto con el hidrógeno, pero sobre todo a alta presión, y en ausencia de H_2S a temperaturas demasiado elevadas, generalmente calculadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en cualquier punto del catalizador. Con este método de sulfuración de la carga, este riesgo es importante, debido a la dificultad para generar H_2S ; por lo tanto, hay que aumentar la temperatura muy lentamente para evitar este riesgo, lo que hace que este monto sea muy largo.

En lo sucesivo en el texto se volverá al concepto de « azufre disponible » potencialmente presente en las cargas petrolíferas.

El documento GB-1324034 describió un método de sulfuración con una carga de hidrocarburo de inicio sin compuesto sulfurado añadido pero que contiene azufre y en presencia de hidrógeno. La unidad comprende 2 reactores, el primero (en el sentido del flujo de la carga) contiene un catalizador de hidrotratamiento o de hidrocrackeo, y el segundo reactor un catalizador de hidroacabado o de hidrocrackeo, respectivamente. Los 2 catalizadores están en forma de óxido. En condiciones de temperatura definidas, el primer catalizador se sulfura poco a poco y cuando la sulfuración es completa, la fase gaseosa que contiene H_2S sulfura al segundo catalizador.

La sulfuración *in situ* con adición de agente sulfurante se practica en gran medida en la industria en la actualidad. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes.

El primero, y principal, es la necesidad general de manipular un compuesto sulfurado, tal como el DMDS, lo que presenta un riesgo ambiental, en particular un fuerte olor en caso de fugas, incluso muy bajas, lo que puede crear una alerta a nivel de los vecinos del sitio.

Entre los otros inconvenientes, se mencionará el tiempo necesario para la activación *in situ*, un procedimiento que bien realizado necesita en general entre 12 y 14 horas, en ciertos casos particulares, más tiempo. Otro inconveniente es la dificultad técnica relativa del protocolo que necesita un personal especializado y formado, tanto que para el futuro buen funcionamiento del reactor es crítico respetar estrictamente todas las fases del procedimiento, con el fin de obtener un catalizador muy activo.

Esta es la razón por la cual se desarrollan métodos de sulfuración en los que el catalizador se sulfura *ex situ*, o fuera del sitio, y a continuación se carga en el reactor con el contenido de azufre correspondiente a la cantidad estequiométrica necesario para los sulfuros metálicos. Estos métodos se clasifican en 2 grandes familias, los métodos de sulfuración simple, y los métodos de sulfuración y activación.

En la primera categoría, el catalizador contiene un buen contenido de azufre que corresponde a los sulfuros CoS , NiS , MoS_2 , WS_2 . Estos métodos tienen la ventaja de proporcionar el azufre cuando se necesita el catalizador y de ese modo suprimen la necesidad de inyección de un compuesto sulfurado exógeno. Esta sulfuración *ex situ* se puede realizar de acuerdo con diversos métodos. Por lo tanto, el método Sulficat (documento US-4530917) comprenden la primera etapa preliminar realizada en ausencia de hidrógeno, de incorporación en la porosidad del catalizador de un compuesto sulfurado (tal como un polisulfuro orgánico) en solución en un disolvente. El catalizador se carga en el reactor. En una segunda etapa, realizada "*in situ*", una activación del catalizador se realiza en presencia de hidrógeno y a una temperatura superior a 100 o a $150\text{ }^\circ\text{C}$, y generalmente como máximo de $400\text{ }^\circ\text{C}$. De ese modo en el catalizador se introduce la cantidad necesaria de azufre y solamente la cantidad requerida de azufre. El catalizador por lo tanto se libera acondicionado previamente para el usuario y listo para su activación. La fase de inicio de la reacción entonces puede comenzar. A continuación, el método que se ha descrito anteriormente se ha

perfeccionado añadiendo al polisulfuro orgánico azufre elemental en cantidad determinada (documento US-5139983).

El documento de patente US-5681787 describe otro método de sulfuración que pertenece a esta primera categoría. Comprende las etapas de: (a) puesta en contacto del catalizador con azufre elemental a una temperatura de modo que al menos una parte del azufre se incorpora en los poros del catalizador, a continuación (b) puesta en contacto con una molécula de hidrocarburo oxigenada que tiene al menos 12 átomos de carbono, el catalizador obtenido presentando un auto-calentamiento reducido por comparación con catalizadores que no se han sometido a la etapa (b).

La segunda familia de métodos *ex situ* se refiere a los métodos de sulfuración previa y de activación.

En el método Totsucat de la solicitante, el catalizador simplemente no se sulfura previamente, también se activa previamente, por lo tanto se carga en el reactor en estado activo y listo para su uso. Este método ha formado parte del objeto de varias patentes.

En el método que se describe en el documento EP-785022, se incorpora a azufre *ex situ* en la porosidad del catalizador que está en la forma de un lecho catalítico en movimiento, en presencia de hidrógeno, y en presencia o bien de hidrógeno sulfurado, o bien de un compuesto sulfurado capaz de descomponerse, en presencia de hidrógeno, en hidrógeno sulfurado.

La temperatura se sitúa entre 80 y 450 °C, de preferencia entre 110 y 400 °C. El lecho catalítico en movimiento es por ejemplo un lecho móvil, un lecho circulante, un lecho fluidizado, un lecho expandido, un lecho burbujeante, o un lecho de tipo a bandas o giratorio.

Al final del método Totsucat, se obtiene un catalizador sulfurado previamente que contiene al menos un 50 % del azufre, y como máximo un 110 % del azufre, que corresponde a la cantidad estequiométrica de los sulfuros de los metales depositados en la superficie del catalizador. Este catalizador contiene toda la cantidad necesaria de azufre para la reacción prevista y solamente esta cantidad; no hay compuestos de azufre libres. En efecto, gracias a la etapa de tratamiento en presencia de hidrógeno, este azufre está presente en el estado de sulfuro metálico. Este catalizador se acondiciona, es liberado por el usuario y se carga en el reactor.

El documento de patente US-5958816 (Tricat) también describe un método para preparar un catalizador sulfurado previamente/activado, método realizado con un catalizador en movimiento en un lecho burbujeante o expandido y sulfurado/activado con la mezcla H_2S/H_2 .

Una ventaja determinante de esta sulfuración *ex situ* es que el catalizador cargado en el reactor ya contiene la cantidad de azufre necesaria y que ya se ha activado, por lo tanto ya está listo para su uso como catalizador activo. Esta particularidad hace ganar un tiempo precioso al usuario y simplifica considerablemente el procedimiento de inicio. El usuario no tiene más que iniciar la reacción mediante inyección de la carga que se va a tratar.

La técnica anterior por lo tanto se resume en tres técnicas de sulfuración y activación de los catalizadores de hidrot ratamiento/hidroconversión:

1- la sulfuración *in situ* de la carga de un catalizador cargado de óxido en el reactor.

2- la sulfuración *in situ*, con una carga añadida de agente sulfurante, de un catalizador cargado de óxido en el reactor.

3- la sulfuración *ex situ*, con las dos familias: simplemente sulfurado previamente, y sulfurado previamente/activado previamente. El catalizador simplemente sulfurado previamente *ex situ* se carga como tal y se somete a una activación final *in situ* en presencia de hidrógeno. El catalizador sulfurado previamente/activado previamente se carga como tal y está directamente listo para su uso.

Cada técnica presenta ventajas, pero también inconvenientes los cuales la presente invención pretende solucionar claramente:

1- la sulfuración *in situ* de la carga es económica, pero muy larga y de rendimiento en ocasiones dudoso,

2- la sulfuración *in situ* con una carga añadida de agente sulfurante proporciona buenos resultados, pero plantea el problema de la manipulación de productos de mal olor y tóxicos,

3- la sulfuración *ex situ* sin activación presenta el inconveniente de tener incluso que realizar una activación *in situ*. La sulfuración *ex situ* con activación es perfecta en términos de facilidad y rapidez de inicio, pero presenta el inconveniente bastante inevitable de coste más elevado, en comparación con la sulfuración *in situ*, en particular para grandes unidades que contienen cantidades importantes de catalizadores, por ejemplo unidades de más de 100 m³ de catalizador. Las sulfuraciones fuera del sitio también pueden presentar el inconveniente de tener que cargar un catalizador que puede tener una cierta sensibilidad al aire, lo que puede complicar notablemente el procedimiento de carga.

Descripción de la invención

La solicitante ha observado que era posible reunir estos tres métodos en un solo, que, de manera inesperada, suprime o por lo menos atenúa los inconvenientes de cada uno de estos tres métodos y que conserva básicamente las ventajas.

De acuerdo con la invención, se usa la sulfuración en la carga, como método 1, sin adición de agente sulfurante, a diferencia del método 2.

De forma más precisa consiste en cargar en la unidad a la vez catalizador sulfurado previamente-activado previamente, al igual que en el método 3, y catalizador de óxido, como en el método 2.

De forma precisa la invención se refiere a un método de inicio de una unidad de hidrotratamiento o de hidroconversión realizado en presencia de hidrógeno, en al menos dos lechos catalíticos, en el que

- al menos un lecho contiene al menos un catalizador sulfurado previamente y activado previamente y al menos un lecho catalítico contiene un catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada
- una carga denominada de inicio, que es un corte de hidrocarburo que contiene al menos un 0,3 % en peso de azufre, desprovista de compuestos olefínicos y que no contiene compuesto sulfurado añadido, atraviesa un primer lecho catalítico que contiene dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y a continuación atraviesa al menos un lecho catalítico que contiene un catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada,
- y el primer lecho de catalizador sulfurado previamente y activado previamente alcanza una temperatura de al menos 220 °C.

De forma ventajosa, el lecho que contiene el catalizador en el que los metales están en forma oxidada se mantiene a una temperatura de 210-250 °C que es inferior de 10-30 °C a la del primer lecho.

De forma ventajosa, la carga atraviesa todos los lechos catalíticos que contiene dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y a continuación atraviesa todos los lechos catalíticos que contienen catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada.

De forma preferente, dicha carga circula en flujo descendente.

Una condición necesaria de la invención por lo tanto es que el catalizador sulfurado previamente-activado previamente se cargue en la cabeza de los lechos catalíticos atravesados. El catalizador de óxido se carga en al menos un lecho siguiente.

De manera preferente, los lechos catalíticos se cargan en el mismo reactor, el catalizador sulfurado previamente y activado previamente siendo cargado en el(los) lecho(s) en cabeza de reactor y la carga de inicio que circula en flujo descendente. El catalizador de óxido entonces se carga en el(los) lechos en cola del reactor.

Un esquema habitual es que el catalizador sulfurado previamente-activado previamente se cargue en el lecho superior de un reactor que comprende 2 lechos catalíticos y que el catalizador de óxido se cargue en el lecho inferior del mismo reactor.

En el caso de una unidad con 2 reactores colocados en serie, en general, el 1er reactor se carga al menos en parte con un catalizador sulfurado activado *ex situ* y el segundo se carga con el catalizador de óxido.

Una ventaja de la invención, y en particular de los modos de carga preferentes, es también que, como la carga del catalizador en el lecho inferior es un poco más complicada para un catalizador sulfurado previamente sensible al aire, el procedimiento se simplifica ya que el catalizador sulfurado previamente/activado previamente no se carga más que en el lecho superior.

Por lo tanto, la invención se refiere de forma más precisa a un método de inicio de unidad de hidrotratamiento que consiste en cargar la parte superior de los lechos catalíticos con un catalizador sulfurado activado *ex situ* y la parte inferior con un catalizador de óxido (término resumido para el catalizador en el que los metales están en forma oxidada).

El principio de la invención es que el catalizador sulfurado previamente/activado previamente colocado en el primer lecho (en cabeza) pueda transformar las moléculas sulfuradas que se consideran fáciles de transformar en sulfuro de hidrógeno, a temperatura moderada, y que este H₂S pueda, a su vuelta, sulfurar el catalizador de óxido.

Estas moléculas que se consideran fáciles de transformar - sulfuros, mercaptanos, tiofénicos ligeros – siguen siendo más difíciles de transformar los agentes sulfurantes clásicos que son el TBPS (polisulfuro de terc-butilo), el DMDS o el DMS. Sin embargo, y es la sorpresa de la invención, el carácter activado del catalizador de cabeza permite transformar toda una serie de moléculas sulfuradas en H₂S en condiciones relativamente suaves, es decir, a temperatura moderada.

Una condición de buen funcionamiento es que la carga líquida de sulfuración contenga una cantidad de azufre apreciable, y esté desprovista de compuestos olefínicos.

La carga a tratar circula en general en flujo descendente. Ella pasa en primer lugar sobre al menos un lecho catalítico que contiene al menos un catalizador sulfurado previamente y activado previamente y a continuación pasa sobre al menos un lecho catalítico que contiene al menos un catalizador en forma oxidada. De preferencia, la carga atraviesa todos los lechos catalíticos que contiene dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y a continuación atraviesa todos los lechos catalíticos que contienen catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada.

El catalizador sulfurado previamente y activado previamente contiene de un 50 a un 110 % del azufre que corresponde a la cantidad estequiométrica de los sulfuros metálicos, y de preferencia de un 80 a un 110 %. No comprende compuesto sulfurado libre. Se activó *ex situ* mediante al menos un tratamiento con hidrógeno. Se trata por ejemplo de un catalizador preparado de acuerdo con el método Totsucat que se ha descrito anteriormente.

La composición del catalizador, tanto si está en forma de óxido o se ha sulfurado previamente/activado previamente es clásico y corresponde a los catalizadores que se describen en la técnica anterior, y que se han presentado anteriormente.

El catalizador en forma oxidada y/o el catalizador sulfurado previamente activado contienen metales de los grupos VIII y VIB, en particular Co, Ni, Mo, W. Generalmente, contiene un soporte de alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolita, alúmina-boro, solo o en mezcla.

En términos generales son catalizadores de CoMo o NiMo o NiW.

También pueden ser catalizadores másicos no soportados que por lo tanto contienen cantidades importantes de metales de los grupos VI y VIII, por ejemplo de tipo Ni, Mo, W.

Estos catalizadores en forma sulfurada previamente-activada previamente o en forma oxidada son catalizadores nuevos o catalizadores regenerados.

La proporción entre, por una parte el peso de catalizador sulfurado previamente/activado previamente y por otra parte el peso de catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada es de 0,25 a 4, y de preferencia de 0,5 a 2.

La carga de los lechos catalíticos en el reactor se puede realizar de forma ventajosa mediante la carga del o de los lechos inferiores con catalizador en el que los metales catalíticos están en forma de óxido, que tiene lugar con aire, y a continuación mediante cargas del o de los lechos que se mencionó anteriormente con catalizador sulfurado previamente-activado previamente, esta carga pudiendo tener lugar con nitrógeno, si el catalizador no recibe ningún tratamiento de la pasivación suficiente como para autorizar una carga con aire.

Después de la carga de los catalizadores en los lechos catalíticos correspondientes, el método de inicio se realiza con una carga denominada de inicio hasta una sulfuración completa del catalizador que contienen los metales en forma oxidada. Después de la activación, la alimentación de la carga de inicio entonces se detiene y la carga a tratar se introduce.

Este método de inicio se puede referir a todos los tipos de hidrotratamiento y de hidroconversión. Sin embargo sus ventajas se reducen con cargas poco cargadas con azufre tales como las naftas, incluso que querosenos. Realmente adquiere todo su sentido para las unidades de hidrotratamiento de fracciones destiladas de tipo gasóleo. También se podía aplicar para cargas más pesadas que los gasóleos, como los gasóleos a vacío (o Vacuum Gas Oils).

El método de inicio se realiza con una carga líquida denominada de inicio que circula en general en flujo descendente. El flujo descendente es el tipo de flujo preferente en los métodos de hidrotratamiento y de hidroconversión, ya que es el más fácil de realizar a gran escala para los métodos en el hecho fijo, en comparación con un flujo ascendente.

De preferencia, se ejerce un control de las temperaturas. De manera preferente, se realiza inyectando un gas de inactivación entre el (o los) lecho(s) catalítico(s) que contiene dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y el (o los) lecho(s) catalítico(s) que contiene dicho catalizador en el que los metales están en forma oxidada.

El método se realiza de forma ventajosa en reactores de múltiples lechos separados por etapa de interrupción gaseosa.

Por lo tanto esto permite un cierto control separado de la temperatura de cada lecho, y en particular con respecto a que la temperatura del (o de los) lecho(s) de óxido se pueda mantener a una temperatura ligeramente inferior de varios grados o decenas de grados a la del (o de los) lecho(s) de catalizador sulfurado previamente/activado previamente, denominado primer lecho.

El método funciona de acuerdo con las siguientes etapas después de la carga de los lechos catalíticos, y las etapas clásicas, tales como purga del aire con nitrógeno, introducción de hidrógeno y presurización de la unidad:

a) después de un secado opcional, en presencia de una carga de inicio que no contiene compuesto sulfurado añadido, en presencia de hidrógeno, la temperatura del primer lecho que contiene el catalizador sulfurado previamente y activado previamente se lleva a 220-280 °C, o 220-274 °C, de preferencia 230-270 °C, la temperatura del lecho que contiene el catalizador en el que los metales están en forma oxidada se lleva a 210-250 °C, de preferencia 220-250 °C, y es inferior de 10-30 °C a la de dicho primer lecho,
 b) en presencia de hidrógeno sulfurado a la salida de dicho lecho de catalizador en el que los metales están en forma oxidada, la temperatura de dicho lecho que contiene el catalizador de óxido se lleva y a continuación se mantiene a 320-350 °C.

De forma más precisa:

a) La temperatura de los lechos se aumenta de forma progresiva en presencia de una circulación de hidrógeno. Un tiempo de secado, de preferencia hacia 120-130 °C, se puede observar para permitir que el catalizador de tipo óxido evacue el agua.

La temperatura del lecho (primer lecho) de catalizador sulfurado previamente y activado previamente se lleva de forma progresiva a 220-280 °C, o 220-270 °C, de preferencia 230-270 °C, como media por ejemplo de aproximadamente 250 °C, y se guarda en meseta a este nivel, para permitir que se genere el hidrógeno sulfurado.

El lecho (2º lecho) que contiene el catalizador de óxido se mantiene a una temperatura ligeramente inferior de 10-30 °C a la del primer lecho, es decir, a 210-250 °C, de preferencia a 220-250 °C, y como media por ejemplo 230 °C, para permitir que el hidrógeno sulfurado generado en el 1º lecho se difunda en el 2º lecho.

La temperatura del lecho que contiene el catalizador de óxido debe ser tal que este catalizador no se vea dañado bajo presión de hidrógeno y en ausencia de H₂S. En efecto, se puede producir una cierta reducción de la fase de MoO₃ en MoO₂ en ausencia de H₂S, lo que llevaría a alterar a continuación la formación de la fase activa sulfurada buena.

b) cuando la presión parcial de hidrógeno sulfurado comienza a aumentar a la salida del o de los lechos que contienen el catalizador de óxido, se prevé pasar a la siguiente fase del inicio que consiste en finalizar la activación del catalizador de óxido. El hidrógeno sulfurado producido va a sulfurar al catalizador en el que los metales están en forma oxidada. La temperatura se lleva a 320-350 °C, de manera progresiva manteniendo un control de la presión parcial de H₂S. Es esencial que la producción de H₂S del o de los lechos de catalizador activado compense siempre el consumo del o de los últimos lechos de catalizador de óxido.

La meseta final a esta temperatura dura como mínimo aproximadamente 4 horas y a menudo de 6 a 8 horas. Es posible, pero realmente no es útil, realizar esta meseta durante más tiempo, con la activación siendo terminada a este nivel.

La generación de H₂S en el primer lecho catalítico se realiza mediante reacciones de hidrodesulfuración cuando la temperatura del lecho catalítico que contiene el catalizador sulfurado previamente y activado previamente alcanza generalmente 220 °C.

Esta generación se hace posible debido al hecho de que el catalizador sulfurado previamente realiza una hidrodesulfuración de la carga de inicio que contiene un tipo de azufre que se puede extraer fácilmente mediante hidrodesulfuración a temperatura moderada, inferior a la temperatura que sería necesaria para tener una hidrodesulfuración total, es decir, una eliminación de todos los tipos de compuestos sulfurados, incluyendo los más refractarios.

La elección de la carga de inicio se realiza por lo tanto con respecto a cargas que tienen contenidos de azufre elevados y azufre fácil de eliminar. Se trata por ejemplo de los gasóleos atmosféricos. Se trata de cortes en los que el punto de ebullición inicial generalmente está comprendido entre 210 °C y 250 °C, lo más a menudo entre 230 y 250 °C, y el punto de ebullición final es generalmente de 350 a 380 °C. Los compuestos sulfurados para los que el azufre se puede eliminar fácilmente son los mercaptanos y los sulfuros, así como los tiofénicos ligeros.

Dicha carga contiene al menos un 0,3 %, y de preferencia al menos un 0,5 % en peso de azufre, de manera incluso más preferente al menos un 0,7 % en peso de azufre, y de manera ventajosa al menos un 0,9 % en peso de azufre, y no contiene compuesto sulfurado añadido. Se trata de una carga usará clásicamente para este uso. Habitualmente, se trata de un gasóleo Straight-Run obtenido a partir de la destilación atmosférica del crudo. No contiene compuestos olefinicos (olefinas, diolefinas...). Por lo tanto no se obtendrá a partir de métodos de craqueo tales como coquefacción, viscorreducción, craqueo catalítico y vapocraqueo. Contiene mercaptanos y/o sulfuros y/o tiofénicos ligeros.

Por lo tanto, la carga de inicio es de preferencia un gasóleo Straight-Run obtenido a partir de la destilación atmosférica del crudo.

De forma ventajosa, un control de la presión parcial de hidrógeno sulfurado a la salida del último lecho catalítico que contiene el catalizador en forma oxidada, o a la salida del reactor cuando es único, permite controlar el aumento de temperatura hasta la etapa de sulfuración. Por lo tanto la etapa b) se realiza de forma ventajosa cuando la presión parcial de hidrógeno sulfurado en la salida del último lecho catalítico es superior a un 0,2 % en volumen, y de preferencia a un 0,5 % en volumen.

Cuando la sulfuración finaliza, así como la activación, la carga de inicio se detiene y la carga a tratar se introduce en las condiciones de la reacción que se va a realizar. En ciertos casos, la carga que se va a tratar puede servir de carga de inicio si satisface los criterios indicados que son contener eficiente azufre y estar desprovistas de olefinas.

5 Al realizar el método de inicio la una invención, se pudieron observar las siguientes ventajas:

- limitación del efecto "pop corn"; este efecto se debe a una condensación de agua en el fondo del lecho catalítico y a un cargamento rápido en presencia de una carga líquida, lo que provoca un secado demasiado rápido que daña el catalizador
- 10 - calidad de formación de la fase activa sulfurada del catalizador en forma oxidada, en particular debido a la ausencia de formación de la fase de MoO₂ que se puede producir en presencia de H₂ y en ausencia de H₂S; esta fase formada por reducción de MoO₃ dificulta el proceso de sulfuración
- limitación de la formación de coque del catalizador en forma oxidada; en efecto bajo la influencia de una carga demasiado reactiva (presencia de olefinas) o demasiado pesada, o de una temperatura demasiado elevada, o de una presión parcial de hidrógeno demasiado baja, el catalizador en forma oxidada tiene tendencia a formar coque.

La presión de los métodos de acuerdo con la invención es de 0,5 MPa a 30 MPa (de 5 a 300 bares), expresado en presión total de la unidad, y más generalmente comprendida entre 2 y 20 MPa (20 y 200 bares).

20 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo - sulfuración de la carga)

25 Un catalizador comercial de tipo CoMo/alúmina con la referencia KF757 de Albemarle se toma como referencia. Un volumen de 10 ml se carga en un reactor de una unidad de ensayo catalítico. Este primer ejemplo tiene como objeto ilustrar un inicio realizado con una carga de gasóleo a la que no se le añaden aditivos.

30 La carga usada es un gasóleo Straight Run de densidad 0,839 g/ml, de contenido de azufre de un 1,20 % en peso, contenido de nitrógeno de un 0,0102 % en peso, de contenido de compuestos aromáticos de un 28,3 % en peso, de puntos de ebullición a un 5 % de fracción destilada de 211 °C y a un 95 % de fracción destilada de 366 °C.

35 El reactor se presuriza a 4 MPa (40 bares). La carga se inyecta en el reactor a un caudal de 20 ml/h (velocidad volumétrica horaria de 2), y la temperatura se lleva a 250 °C en 8 h. La proporción H₂/HC es de 300 (expresado en litros de gas por litros de líquido). Una meseta de 4 h se respeta a esta temperatura. A continuación la temperatura se lleva a 320 °C en 4 h. En esta etapa, la activación del catalizador se considera como terminada.

40 El ensayo de HDS en sí mismo puede comenzar. La temperatura se lleva a 340 °C durante 40 h, a continuación a 345 °C durante 30 h, y a continuación a 350 °C durante 30 h. En cada etapa, se toman 3 muestras de ensayo de efluente y se analizan para su contenido de azufre. Los contenidos de azufre medios para cada temperatura son respectivamente de 63 ppm, 31 ppm y 13 ppm.

Ejemplo 2 (comparativo - sulfuración de la carga a la que se añaden aditivos)

45 El mismo experimento se repite estrictamente, si no se trata más que de la carga de gasóleo se añade como aditivo con dimetildisulfuro (DMDS) por un máximo de un 3 % en peso, lo que corresponde a un 2,04 % en peso de azufre. Esta carga se inyecta hasta la temperatura de 320 °C. A continuación se sustituye por el gasóleo a que no se le añaden aditivos para el ensayo.

50 Ejemplo 3 (comparativo - catalizador sulfurado previamente-activado previamente)

55 El mismo catalizador que el del ejemplo 1, CoMo KF757, se sulfura previamente de acuerdo con el método Totsucat. Una cantidad de 100 ml se sometió a un tratamiento con una mezcla de gas H₂/H₂S a una temperatura final de 280 °C. Los contenidos obtenidos de azufre y carbono son de un 12,4 % y de un 6,2 % en peso. Un volumen de 10 ml se carga en la unidad de ensayo, y a continuación el protocolo es similar al del eje 1, con la misma carga de gasóleo.

60 El gasóleo usado en el ejemplo 1 se inyecta. La temperatura se lleva a 250 °C en 8 h, a continuación sin etapa (inútil para un catalizador sulfurado previamente y activado previamente) a 320 °C en 4 h. A continuación el ensayo se realiza con el mismo protocolo que en el ejemplo 1.

Ejemplo 4 (invención - carga mixta de catalizador de óxido / catalizador sulfurado previamente-activado previamente)

65 El catalizador KF757 de referencia se usa a la vez en forma de óxido y se una previamente/activa previamente. Se cargan 5 ml de óxido en la parte inferior del reactor y 5 ml de catalizador sulfurado previamente (es del ejemplo 3) en

ES 2 718 186 T3

la parte superior. A continuación se usa el mismo protocolo que en el ejemplo 1 (40b, H₂/HC = 300, WH = 2, carga a la que no se le añade aditivo de DMDS).

La temperatura se lleva a 250 °C en 8 h, se deja 4 h, a continuación se lleva a 320 °C en 4 h.

5

El ensayo de HDS se realiza en las mismas condiciones a las 3 temperaturas de 340 °C, 345 °C y 350 °C.

Resultados

10 Los resultados se llevan a la tabla que sigue a continuación. Allí se indican los contenidos de azufre de los efluentes a las 3 temperaturas, así como el cálculo de la actividad de HDS, tomando como referencia 100 la sulfuración *in situ* con la carga añadida.

15 La sulfuración de la carga de acuerdo con el ejemplo 1 muestra una actividad inferior a la del caso del ejemplo 2 de referencia con carga añadida de DMDS. El ejemplo 4 de acuerdo con la invención muestra una actividad equivalente (teniendo en cuenta a la incertidumbre de la medición) a la de la sulfuración clásica de un catalizador de óxido mediante una carga añadida.

Ejemplo		Inicio	[S1] ppm	[S2] ppm	[S3] ppm	HDS (%)
1	Catalizador de óxido	GO	63	31	13	89
2	Catalizador de óxido	GO + DMDS	43	20	9	100
3	catalizador sulfurado previamente-activado previamente	GO	49	24	10	96
4	carga mixta de catalizadores de óxido / sulfurado previamente-activado previamente	GO	46	21	10	98

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de inicio de una reacción de hidrotratamiento o de hidroconversión realizado en presencia de hidrógeno, en al menos dos lechos catalíticos, caracterizado por que
- 10 - al menos un lecho contiene al menos un catalizador sulfurado previamente y activado previamente y al menos un lecho catalítico contiene un catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada
 - una carga denominada de inicio, que es un corte de hidrocarburo que contiene al menos un 0,3 % en peso de azufre, desprovista de compuestos olefínicos y que no contiene compuesto sulfurado añadido, atraviesa un primer lecho catalítico que contiene dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y a continuación atraviesa al menos un lecho catalítico que contiene un catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada,
 - y el primer lecho de catalizador sulfurado previamente y activado previamente alcanza una temperatura de al menos 220 °C.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la carga atraviesa todos los lechos catalíticos que contienen dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y a continuación atraviesa todos los lechos catalíticos que contienen catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada.
- 20 3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que dicha carga circula en flujo descendente.
- 25 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que los lechos catalíticos se cargan en el mismo reactor, el catalizador sulfurado previamente y activado previamente siendo cargado en el(los) lecho(s) en la cabeza del reactor y la carga de inicio circulando en flujo descendente.
- 30 5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente contiene de un 80 a un 110 % del azufre que corresponde a la cantidad estequiométrica de los sulfuros metálicos, no comprende compuesto sulfurado libre y se ha activado *ex situ* mediante al menos un tratamiento con hidrógeno.
- 35 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que el catalizador en forma oxidada y/o el catalizador sulfurado previamente-activado contiene metales de los grupos VIII y VIB, en particular Co, Ni, Mo, W, contiene un soporte de alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolita, alúmina-boro, solo o en mezcla.
- 40 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la carga de inicio es un gasóleo Straight-Run obtenido a partir de la destilación atmosférica del crudo.
- 45 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes que funciona de acuerdo con las siguientes etapas después de la carga de los lechos catalíticos:
- 50 a) después de un secado opcional, en presencia de una carga de inicio que no contiene compuesto sulfurado añadido, en presencia de hidrógeno, la temperatura del primer lecho que contiene el catalizador sulfurado previamente y activado previamente se lleva a 220-280 °C, de preferencia 230-270 °C, la temperatura del lecho que contiene el catalizador en el que los metales están en forma oxidada se lleva a 210-250 °C, de preferencia 220-250 °C, y es inferior de 10-30 °C a la de dicho primer lecho,
 b) en presencia de hidrógeno sulfurado a la salida de dicho lecho de catalizador en el que los metales están en forma oxidada, la temperatura de dicho lecho que contiene el catalizador de óxido se lleva y se mantiene a 320-350 °C.
- 55 9. Método de acuerdo con las reivindicaciones precedentes en el que un gas de inactivación se inyecta entre el (o los) lecho(s) catalítico(s) que contiene dicho catalizador sulfurado previamente y activado previamente y el (o los) lecho(s) catalítico(s) que contiene dicho catalizador en el que los metales están en forma oxidada.
- 60 10. Método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la etapa b) se realiza cuando la presión parcial de hidrógeno sulfurado a la salida del último lecho catalítico es superior a un 0,2 % en volumen, y de preferencia un 0,5 % en volumen.
11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la proporción entre, de una parte el peso de catalizador sulfurado previamente/activado previamente y, por otra parte, el peso de catalizador en el que los metales catalíticos están en forma oxidada, es de 0,25 a 4, y de preferencia de 0,5 a 2.
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que la carga de inicio contiene de preferencia al menos un 0,5 % en peso de azufre.