

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 658**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)
B01J 38/52 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)
B01J 23/94 (2006.01)
B01J 38/60 (2006.01)
B01J 38/62 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2004 PCT/EP2004/010982**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2005 WO05035691**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2004 E 04765745 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2022 EP 1680486**

54 Título: **Procedimiento para activar un catalizador de hidrotratamiento**

30 Prioridad:

03.10.2003 EP 03078071
03.11.2003 US 516714 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2022

73 Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (50.0%)
Barchman Wuytierslaan 10
3818 LH Amersfoort, NL y
NIPPON KETJEN CO., LTD (50.0%)

72 Inventor/es:

JANSEN, MARCEL, ADRIAAN;
VAN HOUTERT, FRANCISCUS, WILHELMUS;
ADO, TOSHIYUKI;
KAMO, TETSURO y
NISHIMOTO, NAOHIRO

74 Agente/Representante:

MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María

ES 2 926 658 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para activar un catalizador de hidrotratamiento

La invención se refiere a un procedimiento para activar un catalizador de hidrotratamiento. El catalizador de hidrotratamiento que va a activarse puede ser o bien un catalizador de hidrotratamiento nuevo o bien un catalizador de hidrotratamiento que se ha usado y regenerado. La presente invención también se refiere al uso del catalizador de hidrotratamiento obtenido mediante dicho procedimiento. En general, el objeto del hidrotratamiento catalítico de alimentaciones que contienen hidrocarburos es la eliminación de impurezas. Las impurezas comunes son los compuestos de azufre y los compuestos de nitrógeno. La eliminación, al menos parcial, de tales impurezas de una alimentación garantizará que, cuando se queme el producto final, se liberen menos óxidos de azufre y/u óxidos de nitrógeno perjudiciales para el medioambiente. Además, los compuestos de azufre y los compuestos de nitrógeno son tóxicos para muchos de los catalizadores empleados en la industria petrolera para convertir las alimentaciones en productos listos para su uso. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen catalizadores de craqueo, catalizadores de hidrocraqueo y catalizadores de reformado. Por tanto, es habitual que las alimentaciones se sometan a un hidrotratamiento catalítico antes de procesarse, por ejemplo, en una unidad de craqueo. El hidrotratamiento catalítico implica la puesta en contacto de una alimentación con hidrógeno a temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador de hidrotratamiento. En este procedimiento, los compuestos de azufre y los compuestos de nitrógeno presentes en la alimentación se convierten en sulfuro de hidrógeno y amoníaco fácilmente eliminables.

En general, los catalizadores de hidrotratamiento se componen de un soporte con un componente de metal del grupo VI y un componente de metal del grupo VIII depositados sobre el mismo. Los metales del grupo VI más comúnmente empleados son el molibdeno y el tungsteno, mientras que el cobalto y el níquel son los metales del grupo VIII convencionales. El fósforo también puede estar presente en el catalizador. Los procedimientos de la técnica anterior para preparar estos catalizadores se caracterizan porque un material de soporte se combina con componentes de metal de hidrogenación, por ejemplo, mediante impregnación, después de lo cual el compuesto se calcina para convertir los componentes de metal en sus óxidos. Antes de usarse en el hidrotratamiento, los catalizadores se presulfuran generalmente para convertir los metales de hidrogenación en sus sulfuros. Dado que los requisitos relativos a los contenidos de azufre y nitrógeno legalmente permitidos en los combustibles son cada vez más estrictos, existe una necesidad continua de catalizadores de hidrotratamiento con una actividad mejorada. Además, a un contenido de azufre final determinado, un catalizador más activo permitirá operar en condiciones de procedimiento más suaves (ahorro de energía) o aumentar la vida útil de un catalizador entre regeneraciones (duración del ciclo).

El documento WO 96/41848 describe un procedimiento en el que un catalizador de hidrotratamiento que comprende un óxido de metal de hidrogenación del grupo VIII y un óxido de metal de hidrogenación del grupo VI sobre un soporte se activa poniéndolo en contacto con un aditivo que es al menos un compuesto seleccionado del grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos, después de lo cual el catalizador se seca en condiciones tales que el aditivo permanece sustancialmente en el catalizador. Los aditivos descritos en esta referencia incluyen azúcares y diversos éteres y poliéteres. El catalizador puede ser o bien un catalizador nuevo (no usado) o bien un catalizador usado que se ha regenerado.

El documento WO 01/02092 describe un procedimiento para regenerar y activar un catalizador a base de aditivos usado poniéndolo en contacto con un gas que contiene oxígeno a una temperatura máxima de 500°C, y seguido de su activación poniéndolo en contacto con un aditivo orgánico, si es necesario seguido de secado a una temperatura tal que al menos el 50% del aditivo se mantiene en el catalizador. Los aditivos preferidos descritos en esta referencia son los seleccionados del grupo de compuestos que comprenden al menos dos restos que contienen oxígeno y 2-10 átomos de carbono y los compuestos formados a partir de estos compuestos. Los ejemplos citados incluyen ácidos, dialcoholes alifáticos, éteres de los mismos, azúcares y compuestos que contienen N.

Ahora se ha encontrado, sin embargo, que el procedimiento descrito en estas referencias puede mejorarse si el catalizador se activa con la combinación de un ácido y un aditivo especificado. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para activar un catalizador de hidrotratamiento que comprende un óxido de metal del grupo VIB y un óxido de metal del grupo VIII, procedimiento que comprende poner en contacto el catalizador con un ácido y un aditivo orgánico, en el que el aditivo orgánico es un compuesto orgánico que contiene oxígeno o nitrógeno, que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 100-400°C y una solubilidad en agua de al menos 5 gramos por litro a 20°C y a presión atmosférica, y se selecciona del grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula y los éteres o poliéteres de estos compuestos, seguido de secado en condiciones tales que al menos el 50% en peso del aditivo (en relación con la cantidad original total de aditivo) se mantiene en el catalizador, en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento usado que se ha regenerado o en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento nuevo. El procedimiento de la presente invención es adecuado para activar catalizadores de hidrotratamiento nuevos, pero también para activar catalizadores que se han usado en el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos.

Los inventores han encontrado que, en vista de la obtención de una alta actividad después del catalizador reactivado, se prefiere que en el procedimiento según la invención el catalizador de hidrotratamiento activado comprenda una fracción cristalina (definida como fracción en peso de compuestos cristalinos de metales del grupo VIB y del grupo VIII en relación con el peso total del catalizador) por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 2,5% en peso, incluso más preferiblemente por debajo del 1% en peso y lo más preferiblemente por debajo del 0,5% en peso. Idealmente, el catalizador de hidrotratamiento activado no comprende sustancialmente ninguna fracción cristalina. Los compuestos cristalinos pueden ser un único compuesto cristalino o una mezcla de diferentes compuestos cristalinos. Por ejemplo, en el caso de un catalizador de molibdato de cobalto, se encontró que los metales de hidrotratamiento activos pueden cristalizar en molibdato de cobalto alfa (α CoMoO₄). Dependiendo de la composición de metales de hidrotratamiento de los catalizadores, pueden formarse diferentes compuestos cristalinos, por ejemplo, molibdato de níquel, tungstato de cobalto y tungstato de níquel, mezclas de los mismos o cristales de metales mixtos. La fracción cristalina puede medirse mediante técnicas de difracción de rayos X.

Se encontró que las ventajas del procedimiento según la invención pueden obtenerse no sólo en catalizadores regenerados usados, sino también en catalizadores de hidrotratamiento nuevos. En particular, en los catalizadores de hidrotratamiento nuevos que se han calcinado, puede obtenerse una mejora considerable de la actividad usando el procedimiento de activación según la invención. En los catalizadores de hidrotratamiento nuevos calcinados, se encontró una fracción cristalina considerable, en particular cuando se calcinaron a una temperatura por encima de 350°C, o incluso más cuando se calcinaron por encima de 400°C, 450°C o por encima de 500°C. Pueden obtenerse muy buenas mejoras de la actividad cuando, en el procedimiento según la invención, el catalizador de hidrotratamiento nuevo comprende una fracción cristalina de al menos el 0,5% en peso, preferiblemente de al menos 1% en peso, más preferiblemente de al menos 2,5% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 5% en peso.

El catalizador de hidrotratamiento que puede obtenerse mediante los procedimientos descritos anteriormente comprende un óxido de metal del grupo VIII y un óxido de metal del grupo VI, catalizador que comprende además un ácido y un aditivo orgánico que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 80-500°C y una solubilidad en agua de al menos 5 gramos por litro (20°C, presión atmosférica). El catalizador es preferiblemente un catalizador usado regenerado o un catalizador nuevo calcinado en el que el catalizador comprende preferiblemente una fracción cristalina por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 2,5% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso (expresada como fracción en peso de compuestos cristalinos de metales del grupo VIB y del grupo VIII en relación con el peso total del catalizador).

El documento EP-A-0601722 describe un método para preparar un catalizador mediante la impregnación de una sustancia de soporte de alúmina con una disolución que contiene elementos de metal de hidrotratamiento, ácido fosfórico y aditivos orgánicos, seguido de secado a una temperatura por debajo de 200°C para evitar la descomposición o evaporación de los aditivos. Este método no se refiere a la activación de un catalizador de hidrotratamiento nuevo o usado y regenerado. En este método, los metales de hidrotratamiento activos se depositan en presencia de, y complejados con, ácido fosfórico y un aditivo orgánico en la disolución de impregnación. Es sorprendente que el catalizador de hidrotratamiento usado y regenerado o nuevo, en el que los metales de hidrotratamiento ya están depositados, pueda activarse con un ácido y un aditivo orgánico que tiene las características de punto de ebullición y solubilidad especificadas.

El material de partida para el procedimiento según la invención es un catalizador de hidrotratamiento que comprende un óxido de metal de hidrogenación del grupo VIII y un óxido de metal de hidrogenación del grupo VI, indicado además como catalizador oxidico. Generalmente, al menos el 80% de todo el metal de hidrogenación del grupo VIII y del grupo VI presente en el catalizador está en la forma oxidica, preferiblemente al menos el 90%, más preferiblemente al menos el 95%, y todavía más preferiblemente al menos el 98%. El porcentaje de metales presentes en el catalizador en forma oxidica puede determinarse mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) o espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP). Los porcentajes son porcentajes en peso en relación con el peso total de los metales.

Por tanto, el catalizador de hidrotratamiento oxidico usado como material de partida en el procedimiento según la invención puede ser un catalizador de hidrotratamiento oxidico preparado mediante un procedimiento en el que los componentes de metal de hidrogenación se combinan con un soporte, después de lo cual el material compuesto se somete a una etapa de calcinación para convertir los componentes de metal de hidrogenación en sus óxidos. Sin embargo, también puede ser un catalizador de hidrotratamiento usado que se ha regenerado eliminando el coque del mismo. En este caso, el catalizador puede contener o no un aditivo antes de su primer uso.

El catalizador de partida comprende un óxido de metal del grupo VIII y un óxido de metal del grupo VI, generalmente sobre un soporte. Como metales del grupo VI pueden mencionarse el molibdeno, el tungsteno y el cromo, siendo preferibles el molibdeno o el tungsteno. El molibdeno es especialmente preferido. Los metales del grupo VIII incluyen el níquel, el cobalto y el hierro. Se prefiere el níquel, el cobalto o su combinación. El catalizador suele tener un contenido de metales en el intervalo del 0,1 al 50% en peso, calculado como óxidos con respecto al peso total del catalizador. El componente de metal del grupo VI está presente generalmente en una cantidad del 5-40% en peso,

calculado como trióxido, preferiblemente del 10-35% en peso, más preferiblemente del 15-30% en peso. El componente de metal del grupo VIII está presente generalmente en una cantidad del 1-10% en peso, preferiblemente del 2-8% en peso, calculado como óxido. Si se desea, el catalizador también puede contener otros componentes, tales como fósforo, halógenos y boro. En particular, puede preferirse la presencia de fósforo en una cantidad del 1-10% en peso, calculado como P_2O_5 , para mejorar la actividad de hidrodeshidrogenación del catalizador.

El soporte del catalizador puede comprender los óxidos convencionales, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en la misma, alúmina recubierta de sílice, magnesita, circonita, boria y titanita, así como mezclas de estos óxidos. Como norma, se da preferencia a que el soporte sea de alúmina, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en la misma o alúmina recubierta de sílice. Se da especial preferencia a la alúmina y a la alúmina que contiene hasta el 10% en peso de sílice. Dentro de este grupo se prefiere un soporte que contenga una alúmina de transición, por ejemplo, una alúmina η , θ o γ , siendo lo más especialmente preferido un soporte de γ -alúmina.

El volumen de poros del catalizador (medido mediante penetración de mercurio, ángulo de contacto de 140° , tensión superficial de 480 dyn/cm) no es crítico para el procedimiento según la invención y estará generalmente en el intervalo de 0,2 a 2 ml/g, preferiblemente 0,4-1 ml/g. El área de superficie específica tampoco es crítica para el procedimiento según la invención y estará generalmente en el intervalo de 50 a 400 m²/g (medida usando el método BET). Preferiblemente, el catalizador tendrá una mediana de diámetro de poro en el intervalo de 7-15 nm, determinado mediante porosimetría de mercurio, y al menos el 60% del volumen de poros total estará en el intervalo de ± 2 nm desde la mediana de diámetro de poro.

El catalizador se emplea de manera convencional en forma de esferas o extruidos. En la bibliografía se han dado a conocer ejemplos de tipos adecuados de extruidos (véase, entre otros, el documento US 4 028 227). Son muy adecuadas para su uso las partículas cilíndricas (que pueden ser huecas o no), así como las partículas polilobuladas simétricas y asimétricas (2, 3 ó 4 lóbulos).

En el procedimiento según la invención, el catalizador de hidrotreatmento oxidico se pone en contacto con un ácido y un aditivo orgánico que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 100-400°C y una solubilidad en agua de al menos 5 gramos por litro.

El ácido y el aditivo se incorporan al catalizador en forma líquida mediante impregnación. En el caso del ácido, esto significa generalmente que se encuentra en estado disuelto. Para el aditivo, la necesidad de un disolvente dependerá de sus propiedades. Si el aditivo es lo suficientemente fluido como para entrar en los poros del catalizador sin la presencia de un disolvente, puede prescindirse del mismo. Sin embargo, generalmente se usará un disolvente. El disolvente es generalmente agua, aunque también pueden ser adecuados otros compuestos, tales como el metanol, el etanol y otros alcoholes, dependiendo de la naturaleza del aditivo y del ácido.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el catalizador se somete a una etapa de envejecimiento después de la incorporación del ácido. La etapa de envejecimiento se realiza mientras el catalizador está todavía húmedo, es decir, antes de que se elimine el disolvente del catalizador. Se ha encontrado que la etapa de envejecimiento es particularmente ventajosa cuando va a reactivarse un catalizador que se ha usado en el hidrotreatmento de la alimentación de hidrocarburos. El tiempo de envejecimiento aplicado en la etapa de envejecimiento es una función de la temperatura. Generalmente, el tiempo de envejecimiento disminuye al aumentar la temperatura de envejecimiento. La etapa de envejecimiento dura normalmente al menos 15 minutos. Después de determinado tiempo, por ejemplo después de más de 48 horas, no se observa ninguna mejora adicional de la actividad. Si la etapa de envejecimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 50°C, el tiempo de envejecimiento es normalmente de al menos 1 hora, preferiblemente de al menos 2 horas, más preferiblemente de al menos 6 horas. Si la etapa de envejecimiento se lleva a cabo a una temperatura superior a 50°C, el tiempo de envejecimiento es generalmente de al menos 0,5 horas, preferiblemente de al menos 1 hora, más preferiblemente de al menos 2 horas. También es posible realizar la etapa de envejecimiento a una temperatura superior a 100°C en condiciones hidrotérmicas durante un periodo de más de 15 minutos. La etapa de envejecimiento también puede realizarse calentando el catalizador con microondas o por inducción. Preferiblemente, la composición de catalizador se envejece durante un tiempo suficiente para reducir la fracción cristalina por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 2,5% en peso. Se encontró además que el tiempo de envejecimiento puede reducirse considerablemente y/o pueden lograrse resultados significativamente mejores si en el procedimiento según la invención la concentración de ácido es de al menos el 5% en peso, preferiblemente de al menos el 7% en peso, más preferiblemente de al menos el 10% en peso (en relación con el peso total del catalizador).

Si se ha usado disolvente para incorporar el aditivo y/o el ácido al catalizador, el catalizador puede secarse después de completarse la etapa de impregnación para eliminar al menos una parte del disolvente, generalmente al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70%, más preferiblemente al menos el 80% (en porcentaje en peso en relación con el peso original del compuesto). Es esencial para el procedimiento según la invención que cualquier etapa de secado se realice de tal manera que al menos una parte del aditivo permanece en el catalizador. Por tanto, el catalizador no se calcina. Por consiguiente, las condiciones de secado que van a aplicarse dependen en gran

medida de la temperatura a la que ebulle o se descompone el aditivo específico. En el contexto de la presente invención, la etapa de secado debe llevarse a cabo en condiciones tales que al menos el 50%, preferiblemente el 70%, más preferiblemente el 90% del aditivo incorporado al catalizador en la etapa de impregnación siga presente en el catalizador después de la etapa de secado. Por supuesto, se prefiere mantener la mayor cantidad posible de aditivo en el catalizador durante la etapa de secado, pero con los compuestos más volátiles no siempre puede evitarse la evaporación durante la etapa de secado. La etapa de secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, al aire, a vacío o con gas inerte. En general, es ventajoso tener una temperatura de secado por debajo de 220°C, aunque puede ser necesaria una temperatura mayor o menor, dependiendo de la naturaleza del aditivo.

El ácido y el aditivo pueden incorporarse al catalizador de manera simultánea o secuencial, sin un orden particular.

En una realización, el material de partida se pone en contacto con una disolución de un ácido, opcionalmente seguido de secado. Luego, el aditivo orgánico se incorpora al catalizador, seguido de una etapa de secado en condiciones tales que al menos el 50% del aditivo permanece en el catalizador (en porcentaje en peso en relación con el peso original del compuesto). Si en esta realización se lleva a cabo una etapa de envejecimiento, puede realizarse antes o después de que el aditivo orgánico se haya incorporado a la composición de catalizador.

En otra realización, en una primera etapa, el aditivo orgánico se incorpora al material de partida, opcionalmente seguido de una etapa de secado en condiciones tales que al menos el 50% del aditivo permanece en el catalizador. Luego, el material resultante se pone en contacto con una disolución de un ácido, opcionalmente seguido de una etapa de envejecimiento y seguido de secado en condiciones tales que al menos el 50% del aditivo permanece en el catalizador.

La ventaja de incorporar el ácido y el aditivo al catalizador en etapas separadas es que las propiedades de las disoluciones de impregnación pueden adaptarse a los requisitos del ácido y del aditivo. No obstante, por motivos de eficacia, se prefiere poner en contacto el catalizador de partida con una única disolución de impregnación que comprenda tanto el ácido como el aditivo, opcionalmente seguido de una etapa de envejecimiento y seguido de una etapa de secado en condiciones tales que al menos el 50% del aditivo permanece en el catalizador.

El ácido puede ser un ácido inorgánico u orgánico. Los ácidos inorgánicos se definen como componentes ácidos que no contienen ningún átomo de carbono. Los ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, (NH₄)₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄, H₂PHO₃, H₂P₂H₂O₅ y H_(n+2)P_nO_(3n+1). Dentro del grupo de los ácidos inorgánicos, se prefieren los ácidos que contienen fósforo, ya que el fósforo en sí mismo puede influir positivamente en la actividad de un catalizador de hidrotratamiento. Se prefiere particularmente el H₃PO₄.

Una desventaja del uso de ácidos inorgánicos es que el contraión, por ejemplo, cloruro, sulfato o nitrato, se incorpora a la composición de catalizador. Si el procedimiento de activación de la presente invención se repite varias veces, esto puede conducir a una acumulación indeseable de estos contraiones en la composición de catalizador. Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del contraión y del número de etapas de regeneración previstas, esto puede no ser un problema. Se prefieren los ácidos orgánicos porque no tienen dicha desventaja.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, un ácido orgánico se define como un compuesto que comprende al menos un grupo carboxílico (COOH). El ácido orgánico es generalmente un ácido carboxílico que comprende al menos un grupo carboxilo y 1-20 átomos de carbono (incluidos los átomos de carbono del grupo carboxilo). Los ácidos adecuados incluyen ácido acético, ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxihexanoico, t incluyen ácido acético, ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxihexanoico, ácido tartárico, ácido glicérico, ácido glucónico, ácido oxálico, ácido malónico, poli(ácido acrílico), ácido ascórbico y ácidos que contienen N tales como EDTA y CyDTA (ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético), etc. Dentro de este grupo, se prefieren los compuestos que comprenden al menos dos grupos carboxílicos. Por su coste y actividad combinados, se prefieren el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido maleico, el ácido malónico y el ácido tartárico. El ácido cítrico es particularmente preferido.

El aditivo orgánico usado en combinación con el ácido en el procedimiento según la invención es un compuesto orgánico, es decir, un compuesto que comprende al menos 10 un átomo de carbono y al menos un átomo de hidrógeno; con un punto de ebullición en el intervalo de 100-400°C y una solubilidad en agua de al menos 5 gramos por litro a temperatura ambiente (20°C) (presión atmosférica). El aditivo es un compuesto que contiene oxígeno o nitrógeno.

El punto de ebullición del aditivo está en el intervalo de 100-400°C, más preferiblemente de 150-350°C. El punto de ebullición del aditivo está equilibrado entre, por un lado, el deseo de que el aditivo permanezca en el catalizador durante el procedimiento de preparación, incluyendo la etapa de secado, y, por otro lado, la necesidad de que el aditivo se elimine del catalizador durante el uso o la sulfuración del catalizador. En caso de que el aditivo orgánico no tenga punto de ebullición, sino que se descomponga en el intervalo de temperaturas especificado, el término punto de ebullición se entiende como sinónimo de la temperatura de composición. La solubilidad del aditivo es de al menos 5 gramos por litro a temperatura ambiente, preferiblemente de al menos 10 gramos. Cabe señalar que el

requisito de solubilidad del aditivo tiene una doble base. En primer lugar, los compuestos que cumplen este requisito de solubilidad 25 son convenientes para su aplicación en disoluciones de impregnación. Además, se ha visto que los compuestos que cumplen estos requisitos de solubilidad interactúan de alguna manera con los componentes de metal presentes en el catalizador, lo que conduce a un aumento de la actividad del producto final.

Dentro de esta definición, pueden distinguirse diversos grupos de aditivos.

El grupo de aditivos es el grupo de los compuestos orgánicos que comprenden al menos dos restos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono, así como los compuestos formados a partir de los mismos. Los ejemplos de compuestos adecuados incluyen el butanodiol. Según la invención, el aditivo orgánico se selecciona del grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula, y los (poli)éteres de estos compuestos. Los compuestos adecuados de este grupo incluyen alcoholes alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, etc. Los éteres de estos compuestos incluyen dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tributilenglicol, tetraetilenglicol y tetrapentilenglicol. Esta gama puede extrapolarse para incluir poliéteres tales como el polietilenglicol. Otros éteres que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monopropil éter de dietilenglicol y monobutil éter de dietilenglicol. De estos, se prefieren el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol y el polietilenglicol con un peso molecular entre 200 y 600. Otro grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula son los sacáridos. Los sacáridos preferidos incluyen monosacáridos, tales como la glucosa y la fructosa. Los éteres de los mismos incluyen disacáridos tales como la lactosa, la maltosa y la sacarosa. Los poliéteres de estos compuestos incluyen los polisacáridos. Preferiblemente, los compuestos orgánicos de este grupo están sustancialmente saturados, tal como lo demuestra un índice de yodo de menos de 60, preferiblemente de menos de 20.

Cabe señalar que la descripción anteriormente mencionada del aditivo orgánico abarca diversos componentes ácidos. Cuando en el contexto de la presente invención se habla de la combinación de un ácido y un aditivo orgánico, esto significa que se usan (al menos) dos compuestos diferentes, uno de los cuales es un ácido y el otro cumple los requisitos de solubilidad y punto de ebullición en el aditivo orgánico. Este último compuesto también puede ser ácido o no.

Desde el punto de vista medioambiental, es preferible emplear aditivos que estén esencialmente libres de azufre. Además, los aditivos que contienen azufre generalmente no son estables en relación con el oxígeno. Por tanto, si se emplearan aditivos que contienen azufre, todas las etapas del procedimiento posteriores tendrían que llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte. Además, por este motivo, se prefieren emplear aditivos sin azufre. Esto es válido tanto para el ácido como para el aditivo orgánico.

Puede usarse como aditivo un único compuesto o una combinación de compuestos.

La cantidad total de ácido y aditivo usada en el procedimiento según la invención y la cantidad total de ácido y aditivo presente en el catalizador según la invención es de al menos 0,01, preferiblemente de al menos 0,05, más preferiblemente de al menos 0,1 moles de total de ácido y aditivo por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII. Generalmente, la razón molar será de como máximo 3, preferiblemente de como máximo 2.

Si se usa un ácido inorgánico, la cantidad de ácido está generalmente entre 0,01 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, preferiblemente entre 0,05 y 0,5 moles por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII.

Si se usa un ácido orgánico, la cantidad de ácido está generalmente entre 0,01 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, preferiblemente entre 0,05 y 0,5 moles por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII.

La cantidad de aditivo orgánico está generalmente entre 0,1 y 2,5 moles por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, preferiblemente entre 0,15 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, más preferiblemente entre 0,2 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII.

La razón molar entre el ácido y el aditivo es generalmente de 0,01-10:1, preferiblemente de 0,1-5:1, más preferiblemente de 0,15-3:1.

En general, si la cantidad total de ácido y aditivo añadida es demasiado baja, no se obtendrá el efecto ventajoso de la presente invención. Por otro lado, la adición de una cantidad total excepcionalmente grande de ácido y aditivo no mejorará el efecto de la presente invención. Tal como será evidente para el experto en la técnica, la cantidad exacta de ácido y aditivo que va a usarse en una situación específica dependerá de una variedad de parámetros, incluyendo el contenido de metales del catalizador, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poro, la naturaleza del ácido y del aditivo, el disolvente que va a usarse en la disolución de impregnación, las condiciones de impregnación, etc. Se encuentra bien dentro del alcance del experto en la técnica determinar la cantidad óptima de

ácido y aditivo que va a usarse en cada situación específica, teniendo en cuenta las variables anteriormente mencionadas.

La presente invención también se refiere al catalizador de hidrotratamiento que comprende un óxido de metal del grupo VIII y un óxido de metal del grupo VI sobre un soporte, catalizador que comprende además un ácido y un aditivo orgánico tal como se describió anteriormente.

El catalizador de hidrotratamiento que contiene aditivos secado de la presente invención puede someterse a una etapa de sulfuración antes de usarse en el hidrotratamiento de las alimentaciones de hidrocarburos, pero, tal como se ha explicado anteriormente, esto no es necesario. Si se decide sulfurar el catalizador antes de su uso, esto puede hacerse de una de las formas conocidas en la técnica. Por ejemplo, es posible poner en contacto el catalizador con compuestos inorgánicos u orgánicos de azufre, tales como sulfuro de hidrógeno, azufre elemental o polisulfuros orgánicos, o sulfurar el catalizador poniéndolo en contacto con una alimentación de hidrocarburos a la que se le ha añadido un compuesto de azufre. Todo esto será conocido por el experto como sulfuración o presulfuración del catalizador.

Los presentes catalizadores pueden usarse en el hidrotratamiento de una amplia gama de alimentaciones. Para realizar una o más de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización. Los ejemplos de alimentaciones adecuadas incluyen destilados medios, queroseno, nafta, gasóleos de vacío y gasóleos pesados. El catalizador es particularmente adecuado para su uso en la hidrodesulfuración ultraprofunda, es decir, la hidrodesulfuración hasta un contenido de azufre en el producto por debajo de 200 ppm, más particularmente hasta un contenido de azufre en el producto por debajo de 50 ppm. En este caso pueden aplicarse las condiciones de procedimiento convencionales, tales como temperaturas en el intervalo de 250°C-450°C, presiones en el intervalo de 5-250 bar, velocidades espaciales en el intervalo de 0,1-10 h⁻¹ y razones H₂/aceite en el intervalo de 50-2000 NI/l.

Tal como se indicó anteriormente, el catalizador que va a activarse en el procedimiento según la invención es o bien un catalizador de hidrotratamiento nuevo o bien un catalizador de hidrotratamiento usado y regenerado.

En la técnica se conocen catalizadores de hidrotratamiento oxidicos nuevos adecuados para su uso como material de partida en el procedimiento según la invención. Pueden obtenerse, por ejemplo, de la siguiente manera. Se prepara un precursor de soporte, por ejemplo, en el caso de la alúmina, en forma de hidrogel de alúmina (boehmita). Después de que se haya secado o no, por ejemplo, mediante secado por pulverización, se conforma en partículas, por ejemplo, mediante extrusión. Las partículas conformadas se calcinan a una temperatura en el intervalo de 400°C a 850°C, lo que da como resultado, en el caso de la alúmina, un soporte que contiene una alúmina de transición, por ejemplo, una alúmina gamma, theta o eta. Luego, se depositan sobre el catalizador cantidades adecuadas de precursores para los metales de hidrogenación y los demás componentes opcionales, tales como fósforo, por ejemplo, en forma de disolución acuosa. En el caso de los metales del grupo VI y los metales del grupo VIII, los precursores pueden ser molibdato de amonio, tungstenato de amonio, nitrato de cobalto y/o nitrato de níquel. Los precursores del componente de fósforo adecuados incluyen ácido fosfórico y los diversos hidrogenofosfatos de amonio. Después de una etapa de secado opcional a una temperatura en el intervalo de 25°C-200°C, el material resultante se calcina a una temperatura en el intervalo de 350°C-750°C, más particularmente de 425 a 600°C, para convertir todos los precursores de componente de metal y los demás precursores de componente opcionales para formar componentes de óxido.

Será evidente para el experto que puede haber un amplio número de variaciones de este método. Por tanto, es posible aplicar una pluralidad de etapas de impregnación, conteniendo las disoluciones de impregnación que van a usarse uno o más de los precursores de componente que van a depositarse, o una parte de los mismos. En lugar de las técnicas de impregnación, pueden usarse métodos de inmersión, métodos de pulverización, etc. En el caso de impregnación múltiple, inmersión, etc., puede llevarse a cabo secado y/o calcinación entremedias. Alternativamente, uno o más precursores de componente pueden mezclarse total o parcialmente con el soporte antes de que se lleve a cabo la etapa de conformación. En una realización de este tipo, el material precursor de componente, o una parte del mismo, puede depositarse sobre el material de soporte aún no conformado, por ejemplo, un polvo, por ejemplo, mediante impregnación, después lo cual se lleva a cabo la etapa de conformación. Alternativamente, es posible mezclar íntimamente uno o más precursores de componente total o parcialmente con el material de soporte durante la etapa de conformación en lugar de hacerlo previamente. Las técnicas adecuadas para este procedimiento son la coganulación y la coextrusión. Se recomienda que el precursor de componente de metal del grupo VIB empleado en este procedimiento sea trióxido de molibdeno. Los catalizadores de hidrotratamiento oxidicos y los procedimientos para prepararlos forman parte del conocimiento general habitual del experto y se describen, por ejemplo, en los documentos US 4 738 767, US 4 062 809, US 4 500 424, GB 1 504 586, US 4 212 729, US 4 326 995, US 4 051 021, US 4 066 574, EP-A 0 469 675.

El procedimiento de activación de la presente invención también es aplicable al catalizador que se ha usado en el hidrotratamiento de alimentaciones de hidrocarburos y que posteriormente se ha regenerado.

La presente invención también se refiere a un procedimiento combinado para regenerar y activar un catalizador de hidrotratamiento usado, en el que un catalizador de hidrotratamiento usado que comprende un óxido de metal del

grupo VIB y un óxido de metal del grupo VIII se somete en primer lugar a una etapa de regeneración para eliminar los depósitos carbonosos y sulfurosos, seguido de la activación del material así obtenido poniéndolo en contacto con un ácido y un aditivo orgánico que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 80-500°C y una solubilidad en agua de al menos 5 gramos por litro (20°C, presión atmosférica).

La etapa de regeneración del procedimiento según la invención se lleva a cabo poniendo en contacto el catalizador a base de aditivos usado con un gas que contiene oxígeno en condiciones tales que, después de la regeneración, el contenido de carbono del catalizador está generalmente por debajo del 3% en peso, preferiblemente por debajo del 2% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso. Después de la regeneración, el contenido de azufre del catalizador está generalmente por debajo del 2% en peso, preferiblemente por debajo del 1% en peso. Antes de la etapa de regeneración, el contenido de carbono del catalizador está generalmente por encima del 5% en peso, normalmente entre el 5 y el 25% en peso. El contenido de azufre del catalizador antes de la etapa de regeneración está generalmente por encima del 5% en peso, normalmente entre el 5 y el 20% en peso.

La temperatura máxima del catalizador durante la etapa de regeneración se registrará por las propiedades del catalizador que va a regenerarse y por las limitaciones del procedimiento, prefiriéndose en principio una temperatura máxima más alta porque permite reducir el tiempo de regeneración. Sin embargo, una temperatura de regeneración elevada conlleva el riesgo de dañar el catalizador. Los catalizadores con un mayor contenido en metales requerirán generalmente una temperatura máxima del catalizador inferior a la de los catalizadores con un menor contenido en metales. Generalmente, la temperatura máxima del catalizador durante el procedimiento de regeneración es de como máximo 650°C, preferiblemente de como máximo 575°C, más preferiblemente de como máximo 550°C, y todavía más preferiblemente de como máximo 525°C.

La temperatura máxima del catalizador durante el procedimiento de regeneración es generalmente de al menos 300°C, preferiblemente de al menos 350°C, más preferiblemente de al menos 400°C, y todavía más preferiblemente de al menos 450°C.

Cabe señalar que en esta memoria descriptiva cualquier temperatura dada se refiere a la temperatura del catalizador, excepto cuando se indique explícitamente lo contrario. La temperatura del catalizador puede determinarse de cualquier manera conocida por el experto, por ejemplo, mediante termopares colocados adecuadamente.

Es preferible que la etapa de regeneración en presencia de oxígeno se lleve a cabo en dos etapas, concretamente, una primera etapa a menor temperatura y una segunda etapa a mayor temperatura. En la primera etapa a menor temperatura, el catalizador se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de 100 a 370°C, preferiblemente de 175 a 370°C. En la segunda etapa de regeneración a mayor temperatura, el catalizador se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de En la segunda etapa de regeneración a mayor temperatura, el catalizador se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de 300 a 650°C, preferiblemente de 320 a 550°C, y todavía más preferiblemente de 350-525°C. La temperatura durante la segunda etapa es mayor que la temperatura de la primera etapa mencionada anteriormente, preferiblemente en al menos 10°C, más preferiblemente en al menos 20°C. La determinación de los intervalos de temperaturas apropiados está bien dentro del alcance del experto, teniendo en cuenta las indicaciones anteriores.

Es preferible que el catalizador se regenere en un procedimiento de lecho móvil, preferiblemente, si procede, con un grosor de lecho de 1-15 cm. En el contexto de la presente memoria descriptiva, se pretende que el término "lecho móvil" se refiera a todos los procedimientos en los que el catalizador está en movimiento con respecto a la unidad, incluyendo los procedimientos de lecho ebullición, los procedimientos fluidizados, los procedimientos en los que el catalizador se hace girar a través de una unidad y todos los demás procedimientos en los que el catalizador está en movimiento. La duración del procedimiento de regeneración, incluyendo la separación, dependerá de las propiedades del catalizador y de la manera exacta en que se lleve a cabo el procedimiento, pero estará generalmente entre 0,25 y 24 horas, preferiblemente entre 2 y 16 horas.

El catalizador regenerado se pondrá en contacto con el ácido y el aditivo en el procedimiento según la invención tal como se ha descrito anteriormente.

La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos, pero no se pretende que se limite a los mismos ni por los mismos.

Ejemplo 1: Activación del catalizador usado con ácido cítrico y polietilenglicol

Se regeneró un catalizador de hidroprocesamiento que se había usado durante 12 meses en el hidrotratamiento de una materia prima de LGO de la siguiente manera. El catalizador contenía el 23,2% en peso de carbono, el 9% en peso de azufre y el 22,4% en peso de hidrocarburo.

En una primera etapa, se eliminó el hidrocarburo del catalizador por separación. Luego, se regeneró el catalizador poniéndolo en contacto con aire a una temperatura de 490-500°C durante un periodo de 24 horas. El material de

partida regenerado así obtenido contenía molibdeno, cobalto y fósforo sobre un soporte de alúmina.

Se impregnó el catalizador regenerado mediante impregnación de volumen de poro con una disolución de impregnación que contenía ácido cítrico y polietilenglicol en una cantidad de 0,1 moles de ácido por mol de metales de hidrogenación y 0,5 moles de polietilenglicol por mol de metales de hidrogenación, respectivamente, y posteriormente se secó durante la noche a una temperatura de 120°C.

Se sometió a prueba el catalizador con una materia prima de LGO que tenía las siguientes propiedades:

S (% en peso)	1,4837
N (ppm en peso)	170
densidad (15°C, g/ml)	0,8609
viscosidad (50°C, cSt)	4,11
H (% en peso)	12,90
Datos de destilación (ASTM D 86, °C)	
Punto de ebullición inicial	182
10% en vol.	288
50% en vol.	325
90% en vol.	364
Punto de ebullición final	375

Se sometió a prueba el catalizador a una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1,5 h⁻¹ y a una razón hidrógeno/aceite de 200 NI/I a diversas condiciones con temperatura y presión variables. Se mantuvo cada condición durante dos días. Se sometió a prueba el catalizador junto con un catalizador nuevo. A continuación se proporcionan las condiciones de prueba y las actividades de los dos catalizadores.

	T (°C)	PpH2 (MPa)	catalizador nuevo RVA-HDS (ppm de S)	catalizador reactivado RVA-HDS (ppm de S)
1	345	5,1	100 (42)	93 (50)
2	350	5,1	100 (28)	93 (33)
3	350	3,0	100 (159)	98 (165)
4	350	5,1	100 (55)	103 (52)

Tal como puede observarse a partir de la tabla anterior, la actividad del catalizador gastado y reactivado había vuelto a alcanzar una actividad que es sustancialmente tan alta como la actividad del catalizador nuevo. En comparación, la actividad del catalizador gastado después de la regeneración era del 70% en comparación con su actividad inicial.

Ejemplo 2: Activación del catalizador usado con ácido fosfórico y polietilenglicol

Se regeneró un catalizador de hidroprocesamiento que se había usado durante 24 meses en el hidrotratamiento de una materia prima de LGO de la siguiente manera. El catalizador contenía el 25,4% en peso de carbono, el 8,8% en peso de azufre y el 18,3% en peso de hidrocarburo. En una primera etapa, se eliminó el hidrocarburo del catalizador por separación. Luego, se regeneró el catalizador poniéndolo en contacto con aire a una temperatura de 450°C durante un periodo de 24 horas. El material de partida regenerado así obtenido contenía molibdeno, cobalto y fósforo sobre un soporte de alúmina.

Se impregnó el catalizador regenerado mediante impregnación de volumen de poro con una disolución de impregnación que contenía ácido fosfórico y polietilenglicol en una cantidad de 0,2 moles de polietilenglicol por mol de metales de hidrogenación, y posteriormente se secó durante la noche a una temperatura de 120°C. El catalizador final contenía el 4,8% en peso de fósforo, calculado como P₂O₅, mientras que el catalizador original contenía el 1,6% en peso.

Se sometió a prueba el catalizador con una materia prima de LGO que tenía las siguientes propiedades:

S (% en peso)	1,323
N (ppm en peso)	110
densidad (15°C, g/ml)	0,8574
Datos de destilación (ASTM D 86, °C)	
Punto de ebullición inicial	183
10% en vol.	253
50% en vol.	298
90% en vol.	360
Punto de ebullición final	380

Se sometió a prueba el catalizador a una presión parcial de hidrógeno de 3,92 MPa, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1,5 h⁻¹ y una razón hidrógeno/aceite de 200 NI/I a diversas condiciones con temperaturas variables. Se mantuvo cada condición durante dos días. Se sometió a prueba el catalizador junto con un catalizador nuevo. A continuación se proporcionan las condiciones de prueba y las actividades de los dos catalizadores.

	T (°C)	catalizador nuevo RVA-HDS (ppm de S)	catalizador reactivado RVA-HDS (ppm de S)
1	340	100 (114)	98 (120)
2	350	100 (39)	99 (41)
3	330	100 (406)	101 (398)

Tal como puede observarse a partir de la tabla anterior, la actividad del catalizador gastado y reactivado había vuelto a alcanzar una actividad que es sustancialmente tan alta como la actividad del catalizador nuevo. En comparación, la actividad relativa en volumen para HDS del catalizador gastado después de haberse usado durante 24 meses en el hidrotratamiento de un aceite de hidrocarburo había disminuido hasta el 53% en comparación con su actividad relativa en volumen inicial.

Ejemplo 3: Activación del catalizador usado con ácido cítrico y polietilenglicol

Se regeneró un catalizador de hidroprocesamiento que se había usado en el hidrotratamiento de una materia prima de hidrocarburos de la siguiente manera. El catalizador contenía el 17,9% en peso de carbono y el 10,7% en peso de azufre. Se regeneró el catalizador poniéndolo en contacto con aire a una temperatura de 500-530°C. El material de partida regenerado así obtenido contenía molibdeno, níquel y fósforo sobre un soporte de alúmina.

Se impregnó el catalizador regenerado mediante impregnación de volumen de poro con una disolución de impregnación que contenía ácido cítrico y polietilenglicol en una cantidad de 0,09 moles de ácido por mol de metales de hidrogenación y 0,22 moles de polietilenglicol por mol de metales de hidrogenación, respectivamente, y posteriormente se envejeció durante 24 horas en húmedo y se secó durante la noche a una temperatura de 90°C.

Se sometió a prueba el catalizador con una materia prima de CGO que tenía las siguientes propiedades:

S (% en peso)	2,44
N (ppm en peso)	3546
densidad (15°C, g/ml)	0,9173
H (% en peso)	11,7
Datos de destilación (ASTM D 1160, °C)	
Punto de ebullición inicial	176°C
10% en vol.	250°C
50% en vol.	332°C
90% en vol.	412°C
Punto de ebullición final	503°C

Se sometió a prueba el catalizador a una temperatura de 387°C, una presión de 100 bar, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 2,1 h⁻¹ y una razón hidrógeno/aceite de 1000 NI/l. La actividad de hidrodesnitrogenación del catalizador regenerado y reactivado era el 90% de la actividad de hidrodesnitrogenación del catalizador nuevo. En comparación, la actividad del catalizador gastado después de la regeneración pero antes de la reactivación era aproximadamente el 60% de la actividad del catalizador nuevo.

Experimentos comparativos 1 a 3 y ejemplos 4 a 8:

En los experimentos comparativos 1 a 3 y los ejemplos 4 a 8, se prepararon diferentes catalizadores tal como se describe a continuación. Se sometieron a prueba los catalizadores en gasóleo líquido (LGO) a una temperatura de 340°C, una presión de 45 bar, una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 2,5 h⁻¹ y una razón hidrógeno/aceite de 200 NI/l. Se midió la actividad de hidrodesulfuración. Los valores de actividad relativa en volumen (RVA) medidos se indican en la tabla a continuación.

Se midió la fracción cristalina (CRYS) de molibdato de cobalto usando difracción de rayos X. Se evalúa la fracción cristalina (expresada como porcentaje en peso en relación con el peso del catalizador) a partir del difractograma de rayos X mediante la evaluación del área de pico de las reflexiones del cristal de α -molibdato de cobalto frente a una curva de calibración determinada a partir de un α -molibdato de cobalto cien por cien cristalino.

Se llevaron a cabo todas las reactivaciones mediante impregnación de volumen de poro con una disolución que contenía el aditivo orgánico y/o el ácido, seguido de un envejecimiento durante 2 horas a 60°C, seguido de secado a 120°C.

El experimento comparativo 1 (EC1) es el catalizador regenerado descrito en el ejemplo 1. En el experimento comparativo 2 (EC2), el catalizador del EC1 se reactiva usando únicamente ácido cítrico (CA) en una cantidad del 5% (en relación con el peso del catalizador). En el experimento comparativo 3 (EC3), el catalizador del EC1 se activa usando únicamente polietilenglicol (PEG) en cantidad del 10% en peso (en relación con el peso del catalizador). En el ejemplo 4 según la invención (Ej4), el catalizador del EC1 se activa con el 4% en peso de CA y el 10% en peso de PEG. En el ejemplo 5 (Ej5), el catalizador del EC1 se activa con el 10% en peso de CA y el 10% en peso de PEG. En el ejemplo 6 (Ej6), el catalizador del EC1 se activa con el 3,75% en peso de ácido acético (HAC) y el 10% en peso de PEG. En el ejemplo 7 (Ej7), el catalizador del EC1 se activa con el 4% en peso de CA y el 5% en peso de glicerol (GLY).

Puede concluirse que el procedimiento según la invención da como resultado una recuperación casi completa de la actividad catalítica del catalizador usado y regenerado, en particular a contenidos de ácido cítrico más altos. Los ejemplos muestran un efecto sinérgico del ácido y del aditivo orgánico.

El experimento comparativo 4 (EC4) se refiere a un catalizador nuevo que comprende cobalto y molibdeno sobre un soporte de sílice/alúmina, que se ha calcinado a una temperatura de 500°C. El ejemplo 8 según la invención (Ej8) es el catalizador del EC4 reactivado con el 4% en peso CA y el 10% en peso de PEG. El ejemplo 8 muestra que también puede obtenerse una mejora significativa de la actividad reactivando el catalizador nuevo.

Exp.	Ácido	Aditivo	RVA	CRYS
EC1	-	-	42	8,4
EC2	CA	-	46	
EC3	-	PEG	50	
Ej4	CA	PEG	61	2,4
Ej5	10% de CA	PEG	97	<0,5
Ej6	HAC	PEG	55	
Ej7	CA	GLY	54	
EC4	-	-	70	2,1
Ej8	CA	PEG	76	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para activar un catalizador de hidrotratamiento, procedimiento que comprende poner en contacto un catalizador de hidrotratamiento que comprende un óxido de metal del grupo VIB y un óxido de metal del grupo VIII con un ácido y un aditivo orgánico, en el que el aditivo orgánico es un compuesto orgánico que contiene oxígeno o nitrógeno, con un punto de ebullición en el intervalo de 100-400°C y una solubilidad en agua de al menos 5 gramos por litro a 20°C y a presión atmosférica, y se selecciona del grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula y los éteres o poliéteres de estos compuestos, seguido de secado en condiciones tales que al menos el 50% en peso del aditivo se mantiene en el catalizador, en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento usado que se ha regenerado o en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento nuevo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrotratamiento se somete a una etapa de envejecimiento después de la puesta en contacto con el ácido y antes del secado.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el catalizador de hidrotratamiento que se pone en contacto con el ácido se envejece durante un tiempo suficiente para reducir la fracción cristalina en el catalizador de hidrotratamiento activado por debajo del 5% en peso, en el que la fracción cristalina se expresa como fracción en peso de compuestos cristalinos de metales del grupo VIB y del grupo VIII en relación con el peso total del catalizador.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el catalizador de hidrotratamiento que se pone en contacto con el ácido se envejece durante un tiempo suficiente como para que el catalizador de hidrotratamiento activado no comprenda sustancialmente ninguna fracción cristalina.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento nuevo que se ha calcinado.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento nuevo que comprende una fracción cristalina de al menos el 0,5% en peso.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, en el que la concentración de ácido es de al menos el 5% en peso, preferiblemente de al menos el 7% en peso, y más preferiblemente de al menos el 10% en peso, en el que la concentración de ácido se expresa en relación con el peso total del catalizador.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7 anteriores, en el que el ácido es un ácido inorgánico, preferiblemente un ácido inorgánico que contiene fósforo.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 - 7, en el que el ácido es un ácido carboxílico que comprende al menos un grupo carboxilo y 1-20 átomos de carbono.
10. Procedimiento según la reivindicación 1 - 7, en el que el ácido se selecciona del grupo de ácido cítrico, ácido málico, ácido maleico, ácido malónico y ácido tartárico, en el que el aditivo orgánico se selecciona del grupo de etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tributilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapentilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monopropil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, polietilenglicol, sacáridos, disacáridos y polisacáridos.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el ácido es ácido cítrico.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que
 en el caso de que se use un ácido inorgánico, la cantidad de ácido está generalmente entre 0,01 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, preferiblemente entre 0,05 y 0,5 moles por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, y
 en el caso de que se use un ácido orgánico, la cantidad de ácido está generalmente entre 0,01 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, preferiblemente entre 0,05 y 0,5 moles por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, y en el que
 la cantidad de aditivo orgánico está entre 0,1 y 2,5 moles por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, preferiblemente entre 0,15 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII, más preferiblemente entre 0,2 y 1 mol por mol de total de metales del grupo VIB y del grupo VIII.

13. Procedimiento para el hidrotratamiento de una alimentación de hidrocarburos en el que una alimentación de hidrocarburos se pone en contacto en condiciones de hidrotratamiento con un catalizador de hidrotratamiento que se activa en un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que
5 opcionalmente se ha sulfurado antes de ponerse en contacto con la alimentación de hidrocarburos.