

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 722**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 38/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 38/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 38/48</b>	(2006.01)
<b>B01J 38/60</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/20</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/28</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/882</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/883</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/94</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2015 PCT/EP2015/058303**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158846**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2015 E 15715315 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3131673**

54 Título: **Proceso de rejuvenecimiento de catalizador de hidrot ratamiento**

30 Prioridad:

**16.04.2014 LU 92430**

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

**09.02.2021**

73 Titular/es:

**CATALYST RECOVERY EUROPE S.A. (100.0%)  
420 Route de Longwy  
4832 Rodange, LU**

72 Inventor/es:

**VINCENT, GUILLAUME y  
SEAMANS, JAMES DALLAS**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**ES 2 804 722 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso de rejuvenecimiento de catalizador de hidrotratamiento

### **Campo técnico**

La presente invención generalmente se refiere a un proceso de rejuvenecimiento de un catalizador de hidrotratamiento.

### 5 **Técnica anterior**

Las cargas de alimentación de hidrocarburos, las materias primas usadas en la industria industrial de refinación de petróleo, requieren ser refinadas antes de que puedan ser usadas en numerosos productos y procesos. Una gran parte de las cargas de alimentación de hidrocarburos son sometidas a un denominado proceso de hidrotratamiento. El propósito del hidrotratamiento es reducir las cantidades de impurezas en las cargas de alimentación de hidrocarburos.

En particular, el hidrotratamiento tiene como objeto la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno.

Las cargas de alimentación de hidrocarburos a menudo contienen compuestos de azufre y nitrógeno. Estos compuestos son responsables de la liberación de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno en la atmósfera cuando los productos de hidrocarburos son usados como combustible y son quemados. Estos óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno son considerados perjudiciales para el medio ambiente. En consecuencia, los organismos reguladores nacionales e internacionales imponen continuamente menores contenidos de nitrógeno y azufre en el combustible a fin de reducir la contaminación del medio ambiente, disminuyendo en la medida de lo posible las cantidades de estos compuestos cuando es quemado el combustible. De este modo, existe una mayor necesidad de desarrollar procesos de hidrotratamiento más eficientes.

La eficiencia del proceso de hidrotratamiento depende en parte de la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento usados. Estos catalizadores permiten convertir las cargas de alimentación en materiales usables. Sin embargo, en cada uso, la actividad de los catalizadores disminuye. Por lo tanto, los catalizadores gastados resultantes pueden ser usados en tipos de procesos de hidrotratamiento menos exigentes o al menos deben ser regenerados.

Sin embargo, los catalizadores regenerados no muestran una actividad tan alta como los catalizadores originales debido a la formación de aglomerados de metales catalizadores.

Han sido desarrollados numerosos procesos para reactivar los catalizadores de hidrotratamiento gastados, tal como, por ejemplo, el denominado proceso de rejuvenecimiento. El rejuvenecimiento tiene como objeto restaurar la actividad original de los catalizadores de hidrotratamiento o al menos una actividad superior a la obtenida tras una simple etapa de regeneración.

Por ejemplo, en el documento WO2005/035691 es descrito un proceso de activación de un catalizador de hidrotratamiento que comprende un óxido metálico de hidrogenación del grupo VIB y un óxido metálico de hidrogenación del grupo VIII. Este proceso comprende una etapa de impregnación con una solución compuesta por un ácido y un aditivo orgánico que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 80°C a 500°C y una solubilidad de al menos 5 g/L (20°C, presión atmosférica). Tras la etapa de impregnación, el catalizador es secado para mantener al menos 50% en peso del aditivo tras el secado.

Sin embargo, la eficiencia del proceso de rejuvenecimiento puede depender de diversos parámetros tal como: el catalizador a ser tratado, las condiciones operativas del proceso o el agente de rejuvenecimiento usado.

Por lo tanto, aún hay una necesidad de desarrollar procesos eficientes y fáciles de implementar para restaurar la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento gastados.

### 40 **Problema técnico**

Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso eficiente y de fácil implementación para rejuvenecimiento de catalizadores de hidrotratamiento.

Este objeto es logrado mediante un proceso de rejuvenecimiento de catalizadores de hidrotratamiento, reivindicado en la reivindicación 1.

### 45 **Descripción general de la invención**

A fin de superar el problema mencionado con anterioridad, la presente invención proporciona un proceso de rejuvenecimiento de un catalizador de hidrotratamiento que comprende un metal de hidrogenación del grupo VIB y/o un metal de hidrogenación del grupo VIII, que comprende las etapas de:

- 50        – a) regenerar el catalizador mediante el contacto de dicho catalizador con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de aproximadamente 300°C a 550°C,

## ES 2 804 722 T3

- b) impregnar el catalizador regenerado de carbono reducido con una solución de impregnación que consiste en una mezcla de agua y una combinación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , excluyendo cualquier otro compuesto,
- c) envejecer el catalizador impregnado durante al menos 2 horas a temperatura ambiente y
- d) secar el catalizador envejecido, en el que la impregnación del catalizador con dicha solución de impregnación en la etapa b) conduce al rejuvenecimiento de dicho catalizador.

5

La implementación de este proceso conduce a una mejora significativa de la actividad del catalizador.

Sin suscribir a ninguna teoría, al parecer la mejora de la actividad del catalizador es debida:

- la mejora de la dispersión de  $\text{MoO}_3$  en la superficie de apoyo, según lo observado por microscopía electrónica;
- la disolución de fases cristalinas indeseables de  $\text{CoMoO}_4$  o  $\text{NiMoO}_4$  según lo observado por difracción de rayos X.

10

La solución de impregnación comprende una mezcla de agua y un agente rejuvenecedor (o agente recuperador) que es: una combinación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

El catalizador de hidrotratamiento a ser usado para este proceso puede ser un catalizador de base sin aditivos o un catalizador de base con aditivos. La expresión "catalizador de base sin aditivos" se refiere a un catalizador en el que no ha sido incluido ningún aditivo orgánico antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos o antes de un tratamiento de presulfuración realizado antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento. El término "catalizador de base con aditivos" se refiere a un catalizador en el que ha sido incluido un aditivo orgánico antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos o antes de un tratamiento de presulfuración realizado antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento.

15

La concentración inicial de carbono del catalizador de hidrotratamiento gastado (es decir, antes de ser sometido al proceso de rejuvenecimiento) puede comprender, por ejemplo, de 5% en peso a 25% en peso en base al peso total del catalizador de hidrotratamiento antes de ser sometido al proceso de rejuvenecimiento.

20

El catalizador de hidrotratamiento comprende un metal de hidrogenación del grupo VIB. El metal de hidrogenación del grupo VIB puede ser seleccionado de cromo, molibdeno o tungsteno. Preferentemente, el metal de hidrogenación del grupo VIB es molibdeno. La cantidad de metal de hidrogenación del grupo VIB puede estar preferentemente entre 5 % en peso y 25 % en peso y más preferentemente entre 10 % en peso y 20 % en peso en base al peso total del catalizador de hidrotratamiento, siendo la concentración del metal de hidrogenación del grupo VIB expresada como elemento y no como óxido, por ejemplo, cuando el metal de hidrogenación del grupo VIB es Mo, la concentración es expresada como % en peso de Mo en lugar de % en peso de  $\text{MoO}_3$ .

25

El catalizador de hidrotratamiento también comprende un metal de hidrogenación del grupo VIII. El metal de hidrogenación del grupo VIII puede ser seleccionado preferentemente del grupo que consiste en hierro, cobalto y níquel. En particular, el metal de hidrogenación del grupo VIII es cobalto o níquel, o una de sus combinaciones. Ventajosamente, la cantidad de metal de hidrogenación del grupo VIII comprende de 1 % en peso y 8 % en peso y más ventajosamente de 3 % en peso y 5 % en peso en función del peso total del catalizador de hidrotratamiento, siendo la concentración del metal de hidrogenación del grupo VIII expresada como elemento y no como óxido.

30

35

El catalizador de hidrotratamiento también puede contener componentes adicionales tales como, por ejemplo, halógenos, boro y/o fósforo. El catalizador de hidrotratamiento puede comprender preferentemente de 0,5 % en peso a 1 % en peso y en una forma más preferente es de aproximadamente 0,8 % en peso de boro en base al peso total del catalizador de hidrotratamiento, siendo la concentración de boro expresada como elemento y no como óxido (expresado como B). De acuerdo con una realización, el catalizador de hidrotratamiento comprende de 0,5 a 8 % en peso y preferentemente de 0,8 a 5 % en peso de fósforo en base al peso total del catalizador de hidrotratamiento, siendo la concentración de fósforo expresada como elemento y no como óxido (expresado como P).

40

El catalizador de hidrotratamiento también puede comprender un portador, preferentemente un portador poroso. Este portador puede estar fabricado con alúmina y/o sílice, la alúmina es preferente.

45

Preferentemente, el volumen total de los poros del soporte puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,2 cc/g a aproximadamente 2 cc/g. Ventajosamente, la superficie del soporte, medida por el método B.E.T. (Brunauer, Emmett and Teller), puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Antes de ser sometido al proceso de rejuvenecimiento, el catalizador de hidrotratamiento puede ser previamente tratado por desorción (antes de la etapa a) del proceso). Esta etapa opcional de desorción permite eliminar los hidrocarburos volátiles retenidos en el catalizador gastado. El catalizador gastado es puesto en contacto con un vapor o gas caliente, aire diluido, productos de gas de combustión natural o nitrógeno a una temperatura comprendida de 150°C a 450°C.

50

La etapa a) del proceso de acuerdo con la presente invención se refiere a la regeneración del catalizador de hidrotratamiento. La etapa de regeneración es llevada a cabo por el contacto de dicho catalizador con un gas que contiene oxígeno a una temperatura comprendida de 300°C a 550°C, preferentemente de 400°C a 500°C. Preferentemente, el gas que contiene oxígeno es por ejemplo aire y la concentración de oxígeno entre 10 y 21% en vol. Ventajosamente, la etapa de regeneración puede ser realizada hasta que el contenido de carbono del catalizador disminuya por debajo de 0,5 % en peso en base al peso total del catalizador. De acuerdo con una realización de la invención, el catalizador de hidrotratamiento tras la etapa de regeneración a) puede, por ejemplo, comprender un contenido de carbono inferior o igual a 0,4 % en peso; inferior o igual a 0,3 % en peso; inferior o igual a 0,2 % en peso, o inferior o igual a 0,1 % en peso en base al peso total del catalizador. De acuerdo con una realización de la invención, el contenido de carbono del catalizador de hidrotratamiento tras la etapa de regeneración a) puede ser, por ejemplo, superior o igual a 0; superior o igual a 0,1 % en peso; superior o igual a 0,2 % en peso; superior o igual a 0,3 % en peso; o superior o igual a 0,4 % en peso en base al peso total del catalizador.

Preferentemente, el porcentaje de carbono puede ser inferior a 0,5 % en peso tras la etapa de regeneración a). El catalizador obtenido al final de la etapa de regeneración muestra una actividad, que puede ser, por ejemplo, entre 75 y 90% frente al recién preparado. La etapa de regeneración tiene lugar generalmente en una cinta móvil o en un horno giratorio. Al final de la regeneración oxidativa, son obtenidos metales soportados en el soporte.

Luego, el catalizador regenerado de carbono reducido es sometido a una etapa de impregnación. De hecho, el catalizador es puesto en contacto con una solución acuosa. Esta solución de impregnación comprende agua y una combinación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

El agente rejuvenecedor (o agente de recuperación) es la combinación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La impregnación del catalizador de carbono reducido con esta solución de impregnación conduce al rejuvenecimiento de dicho catalizador. La impregnación del catalizador es llevada a cabo preferentemente hasta la saturación total de los poros del catalizador.

De acuerdo con una realización, la concentración de  $\text{MoO}_3$  está comprendida preferentemente entre 0,10 mol de  $\text{MoO}_3$ /mol de metales de hidrogenación (en base al catalizador regenerado) y 1,0 mol de  $\text{MoO}_3$ /mol de metales de hidrogenación (en base al catalizador regenerado) y más preferentemente es de aproximadamente 0,2 mol de  $\text{MoO}_3$ /mol de metales de hidrogenación (en base al catalizador regenerado). De acuerdo con una realización preferente, la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  puede comprender de 0,10 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /mol de metales de hidrogenación (en base al catalizador regenerado) a 1,0 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /mol de metales de hidrogenación (en base al catalizador regenerado). Ventajosamente, la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es de aproximadamente 0,30 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /mol de metales de hidrogenación. Las concentraciones dadas están basadas en las cantidades de metales de hidrogenación medidas en el catalizador regenerado.

De acuerdo con una realización, la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en el comprende de 5% en peso a 25% en peso y más preferentemente de 7% en peso a 20% en peso.

Ventajosamente, la concentración de  $\text{MoO}_3$  en el agua comprende de 5% en peso a 25 % en peso y más ventajosamente de 7% en peso a 20% en peso.

De acuerdo con la invención, la solución de impregnación consiste en una mezcla de agua y una combinación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , excluyendo cualquier otro compuesto.

Preferentemente, la mezcla de agua y una combinación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  puede comprender:

- agua de 90 a 60 % en peso de la mezcla,
- $\text{MoO}_3$  de 5 a 20 % en peso de la mezcla, y
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 5 a 20 % en peso de la mezcla,

a condición de que la suma de estos tres componentes sea 100%.

De acuerdo con la invención, el catalizador impregnado puede ser envejecido preferentemente durante al menos 2 horas, preferentemente durante al menos 6 horas, más preferentemente durante al menos 12 horas, más preferentemente durante al menos 14 horas y en particular durante al menos 16 horas. El catalizador impregnado puede ser preferentemente envejecido en la etapa c), por ejemplo, durante al menos 24 horas, más preferentemente durante al menos 40 horas, e incluso más preferentemente durante al menos 96 horas. La etapa de envejecimiento es realizada a temperatura ambiente. Durante el envejecimiento, se produce una reacción exotérmica y la temperatura del catalizador puede aumentar hasta 50°C o incluso más. Preferentemente, el final de la etapa de envejecimiento ocurre cuando las fases cristalinas indeseables tal como  $\text{CoMoO}_4$  o  $\text{NiMoO}_4$  han desaparecido. Esas especies cristalinas pueden ser fácilmente monitorizadas por XRD (Difracción de Rayos X). De acuerdo con una realización, el tiempo de envejecimiento no excede de 504 horas, preferentemente no excede de 336 horas y más preferentemente no excede de 168 horas.

Tras la etapa de envejecimiento, el catalizador resultante es secado para eliminar al menos una parte del agua, preferentemente al menos 80 % en peso de agua y más preferentemente al menos 85 % en peso de agua. La etapa de secado es realizada preferentemente a una temperatura comprendida de 80°C a 200°C, preferentemente de 100°C a 150°C, y más preferentemente a aproximadamente 120°C. Generalmente, la etapa de secado es llevada a cabo preferentemente hasta que se alcanza una pérdida residual tras la ignición por debajo de 15 % en peso en base al peso del catalizador. Este parámetro puede ser medido. Esta etapa puede extenderse, por ejemplo, aproximadamente durante una hora.

El proceso también puede comprender una etapa opcional, que consiste en sulfurar el catalizador rejuvenecido obtenido. La etapa de sulfuración es realizada tras la etapa de secado d). En efecto, antes de ser usados en el hidrot ratamiento, los catalizadores generalmente son sulfurados para convertir los metales de hidrogenación en sus sulfuros.

Los catalizadores obtenidos mediante el proceso de rejuvenecimiento muestran una actividad mejor que el catalizador regenerado e incluso, en ciertos casos, una actividad superior a la de los catalizadores recién preparados (es decir, catalizadores que nunca han sido usados).

Todas las realizaciones mencionadas anteriormente pueden ser combinadas en la medida de lo razonable.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1: Proceso de rejuvenecimiento con una mezcla de MoO<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Los catalizadores de hidrot ratamiento, es decir, los catalizadores de base sin aditivos: catalizador comercial CoMo 1 (TK-576), catalizador comercial NiMo 1 (HR-538) y catalizador comercial CoMo 2 (DC-2532), han sido tratados con el proceso de rejuvenecimiento usando ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en combinación con MoO<sub>3</sub>. En primer lugar, los catalizadores han sido despojados para eliminar hidrocarburos, luego han sido regenerados entre 400 y 450°C bajo atmósfera de aire para eliminar carbono y azufre para lograr un contenido de carbono inferior a 0,5 % en peso para esos catalizadores de hidrot ratamiento. Tras la regeneración oxidativa, son obtenidos metales soportados en un portador de alúmina. Las propiedades físicas y químicas de los catalizadores regenerados son las siguientes:

	Catalizador comercial CoMo 1	Catalizador comercial NiMo 1	Catalizador comercial CoMo 2
Contenido de carbono (% en peso)	0,34	0,05	0,16
Contenido de azufre (% en peso)	0,52	0,21	0,34
Superficie (m <sup>2</sup> /g)	196	202	199
Volumen de poros de agua (cc/g)	0,465	0,578	0,567
LOI a 485°C (% en peso)	1,81	0,67	1,09
Contenido de cobalto (% en peso)	3,55	-	3,10
Contenido de molibdeno (% en peso)	14,68	10,84	10,85
Contenido de níquel (% en peso)	-	2,28	0,56
Contenido de fósforo (% en peso)	-	2,51	2,16
Contenido de boro (% en peso)	0,82	-	-

5 Los catalizadores regenerados han sido impregnados con ácido fosfórico en asociación con MoO<sub>3</sub>, en solución acuosa, hasta la saturación total de los poros. La concentración de MoO<sub>3</sub> en agua, es decir, la concentración de la solución de impregnación de MoO<sub>3</sub> usada para impregnar el catalizador regenerado es: 11,1% en peso de MoO<sub>3</sub> para el catalizador comercial CoMo 1; 6,8% en peso de MoO<sub>3</sub> para el catalizador comercial NiMo 1 y 7,8% en peso de MoO<sub>3</sub> para el catalizador comercial CoMo 2. La concentración de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en agua, es decir, la concentración de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en la solución de impregnación usada para impregnar el catalizador regenerado es: 12,5% en peso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para el catalizador comercial CoMo 1; 7,6% en peso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para el catalizador comercial NiMo 1 y 8,8% en peso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para el catalizador comercial CoMo 2. Luego, los catalizadores impregnados regenerados han sido envejecidos durante al menos 16 horas a temperatura ambiente para obtener un catalizador impregnado envejecido. Los catalizadores impregnados envejecidos han sido secados a 120°C durante aproximadamente 1 hora para obtener catalizadores rejuvenecidos.

La composición química de los catalizadores de hidrotratamiento rejuvenecidos tras las etapas de regeneración e impregnación es la siguiente:

	Catalizador comercial CoMo 1		Catalizador comercial NiMo 1		Catalizador comercial CoMo 2	
	Regenerado	Rejuvenecido	Regenerado	Rejuvenecido	Regenerado	Rejuvenecido
Mo (% en peso)	14,68	16,90	10,84	13,10	10,85	12,95
Co (% en peso)	3,55	3,26	-	-	3,10	2,89
Ni (% en peso)	-	-	2,28	2,11	0,56	0,53
P (% en peso)	-	1,94	2,51	4,01	2,16	3,96

15 Las actividades del catalizador comercial CoMo 1 regenerado y rejuvenecido han sido verificadas con la carga de alimentación de SRGO+ usando las siguientes condiciones operacionales: P = 30 bar; LHSV (Velocidad Espacial Horaria del Líquido) = 1,5 hr<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/Aceite = 250 sl/l; WABT (Temperatura de Lecho Promedio en Peso) = 350°C.

20 Las actividades del catalizador comercial NiMo 1 regenerado y rejuvenecido han sido verificadas con la carga de alimentación de SRGO+ usando las siguientes condiciones operacionales: P = 35 bar; LHSV = 1,3 hr<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/aceite = 200 sl/l; WABT = 335 a 355°C.

25 Las actividades del catalizador comercial CoMo 2 regenerado y rejuvenecido han sido verificadas con la carga de alimentación de SRGO+ usando las siguientes condiciones operativas: P = 41,4 bar; LHSV = 1,5 hr<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/aceite = 214 sl/l; WABT = 343°C.

La composición de la carga de alimentación de SRGO+ es:

AZUFRE	MG/KG	8920
NITRÓGENO BÁSICO	MG/KG	26,0
NITRÓGENO	MG/KG	50
DENSIDAD A 25°C	G/ML	
DENSIDAD A 15°C	G/ML	0,8388
HIDRÓGENO	% EN PESO	
MONO-AROMÁTICOS	% EN PESO	15,8
DI-AROMÁTICOS (DAH)	% EN PESO	9,7
TRI+-AROMÁTICOS (T+AH)	% EN PESO	0,5
NÚMERO DE BROMO	G/100G	1,1

La actividad relativa en volumen de hidrodesulfuración ha sido medida para cada catalizador rejuvenecido. Han sido obtenidos los siguientes resultados.

	Catalizador comercial CoMo 1	Catalizador comercial NiMo 1	Catalizador comercial CoMo 2
Recién preparado	100%	100%	100%
Regenerado	85%	85%	91%
Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)	95%	98%	103%

5

Los resultados de la actividad son expresados como porcentaje del catalizador recién preparado. Estos resultados muestran que los catalizadores rejuvenecidos son más eficientes que los regenerados e incluso más eficientes que los recién preparados con respecto a la actividad de hidrodesulfuración (HDS), en particular para el catalizador comercial CoMo 2 rejuvenecido para el que la actividad es superior a 100%.

#### 10 **Ejemplo 2: Resultados adicionales**

El catalizador DN-3100 ha sido rejuvenecido con el proceso de acuerdo con la presente invención. La actividad relativa en volumen de hidrodesulfuración (HDS-RVA) ha sido medida para el catalizador preparado rejuvenecido.

La composición del catalizador de hidrotratamiento regenerado es:

Catalizador	Contenido de carbono (% en peso)	Contenido de molibdeno (% en peso)	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de fósforo (% en peso)
Ejemplo 2 (DN-3100)	0,05	12,47	-	3,10	3,13

15

## ES 2 804 722 T3

El catalizador de hidrotratamiento ha sido sometido a la etapa de impregnación de acuerdo con las siguientes condiciones:

Ejemplo	Concentración de la solución impregnante (% en peso)	Concentración (mol/mol de metales de hidrogenación)	Temperatura de secado (°C)	Tiempo de envejecimiento (horas)
2 (catalizador DN-3100)	-MoO <sub>3</sub> = 9,9	- 0,2 mol de MoO <sub>3</sub> /mol de metales de hidrogenación - 0,34 mol de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /mol de metales de hidrogenación	120	>16
	-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> = 11,2			

- 5 La actividad del catalizador DN-3100 regenerado y rejuvenecido ha sido verificada con la carga de alimentación de LGO (Gasol Liviano) usando las siguientes condiciones operativas: P = 41,4 bar; LHSV = 1,0 hr<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/aceite = 214 sl/l; WABT = 354,5°C.

La composición de la carga de alimentación de LGO es:

AZUFRE	MG/KG	11000
NITRÓGENO BÁSICO	MG/KG	44,0
NITRÓGENO	MG/KG	120
DENSIDAD A 25°C	G/ML	
DENSIDAD A 15°C	G/ML	0,8534
HIDRÓGENO	% EN PESO	
MONO-AROMÁTICOS	% EN PESO	17,1
DI-AROMÁTICOS (DAH)	% EN PESO	11,5
TRI+-AROMÁTICOS (T+AH)	% EN PESO	1,0
AROMÁTICO POLICÍCLICO	% EN PESO	12,5
AROMÁTICOS TOTALES	% EN PESO	29,6
NÚMERO DE BROMO	G/100G	1,0

10

El resultado obtenido es:

Ejemplo	HDS-RVA (catalizador regenerado)	HDS-RVA (catalizador rejuvenecido) %
2 (catalizador DN-3100)	79	112

El catalizador rejuvenecido muestra un excelente porcentaje de HDS-RVA. Este porcentaje es incluso superior a 100, lo que significa que la actividad del catalizador rejuvenecido es superior a la del catalizador recién preparado.

Estos resultados comprueban que el proceso de rejuvenecimiento de acuerdo con la presente invención permite recuperar la actividad de los catalizadores superior a la de los catalizadores regenerados e incluso superior a la de los catalizadores recién preparados. De este modo, el catalizador rejuvenecido ha recuperado una actividad catalítica superior a la del catalizador recién preparado.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de rejuvenecimiento de un catalizador de hidrotratamiento que comprende un metal de hidrogenación del grupo VIB y/o un metal de hidrogenación del grupo VIII, que comprende las etapas de:
  - 5 - a) regenerar el catalizador mediante el contacto de dicho catalizador con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de 300°C a 550°C,
  - b) impregnar el catalizador regenerado con una solución de impregnación que consiste en una mezcla de agua y una combinación de MoO<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, excluyendo cualquier otro compuesto,
  - c) envejecer el catalizador impregnado durante al menos 2 horas a temperatura ambiente y
  - d) secar el catalizador envejecido,
- 10 en el que la impregnación del catalizador con dicha solución de impregnación en la etapa b) conduce al rejuvenecimiento de dicho catalizador.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de la etapa de secado d) comprende de 80°C a 200°C y preferentemente es de 120°C.
3. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de carbono al final de la etapa de regeneración a) es inferior a 0,5 % en peso en base al peso total del catalizador.
- 15 4. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de MoO<sub>3</sub> en la solución de impregnación comprende de 5 % en peso a 25 % en peso.
5. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en la solución de impregnación comprende de 5 % en peso a 25 % en peso.
- 20 6. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de base no aditiva en el que no ha sido incluido ningún aditivo orgánico antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos o antes de un tratamiento de presulfuración realizado antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento o un catalizador de base aditiva en el que ha sido incluido un aditivo orgánico antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos o antes de un tratamiento de presulfuración realizado antes de su uso en el proceso de hidrotratamiento.
- 25 7. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de hidrotratamiento, antes de ser sometido al proceso, comprende: de 10 a 20 % en peso de metal de hidrogenación del grupo VIB y/o de 3 a 5 % en peso de metal de hidrogenación del grupo VIII, siendo la concentración de metal de hidrogenación del grupo VIB y la concentración de metal de hidrogenación del grupo VIII expresadas como elemento.
- 30 8. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal de hidrogenación del grupo VIB es molibdeno.
9. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal de hidrogenación del grupo VIII es cobalto, níquel o una de sus mezclas.
- 35 10. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal de hidrogenación del grupo VIII es cobalto, níquel o una de sus mezclas.
11. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de hidrotratamiento comprende halógenos, fósforo, boro o cualquiera de sus mezclas.
- 40 12. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de hidrotratamiento comprende un portador poroso que preferentemente comprende alúmina.
13. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso comprende una etapa de desorción en la que el catalizador entra en contacto con un vapor o gas caliente, aire diluido, productos de combustión de gas natural o nitrógeno a una temperatura comprendida de 150 a 450°C antes de la etapa a).
- 45 14. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso comprende una etapa de sulfuración tras la etapa d).
15. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de envejecimiento del catalizador impregnado se prolonga en la etapa c) durante al menos 2 horas, preferentemente durante al menos 6 horas, más preferentemente durante al menos 12 horas, más preferentemente durante al menos 14 horas y en particular durante al menos 16 horas.

15. El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de envejecimiento del catalizador impregnado en la etapa c) no excede de 504 horas, preferentemente no excede de 336 horas y más preferentemente no excede de 168 horas.