

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 254**

51 Int. Cl.:

B01J 21/02 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)
B01J 27/051 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C10G 49/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2009** **E 09290914 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020** **EP 2255873**

54 Título: **Catalizadores de hidrodeshmetalización y de hidrodeshsulfuración e implementación en un procedimiento de unión de formulación única**

30 Prioridad:

18.12.2008 FR 0807269

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

15.04.2021

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

GUICHARD, BERTRAND y
GUILLAUME, DENIS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 819 254 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

Catalizadores de hidrodesmetalización y de hidrodesulfuración e implementación en un procedimiento de unión de formulación única

5 El hidrot ratamiento de cargas hidrocarbonadas, como cortes petrolíferos sulfurados, se vuelve cada vez más importante en la práctica del refinado con la creciente necesidad de reducir la cantidad de azufre en los cortes petrolíferos y convertir las fracciones pesadas (cuyo punto de ebullición es superior a 370 °C) en fracciones más ligeras que se pueden utilizar como combustible. De hecho es necesario, en vista de las normas impuestas por cada país para los combustibles comerciales, aprovechar al máximo los crudos importados, cada vez más ricos en fracciones pesadas y heteroátomos y cada vez más pobres en hidrógeno.

Existen dos tipos de procedimientos de hidrot ratamiento que permiten el tratamiento de cargas pesadas como los residuos atmosféricos (RA) o al vacío (RSV):

- Los procedimientos de lecho fijo
- Los procedimientos de lecho burbujeante

Los expertos en la materia saben que el hidrot ratamiento catalítico permite, mediante la puesta en contacto de una carga hidrocarbonada con un catalizador cuyas propiedades, en términos de metales y porosidad, están bien definidas de antemano, reducir significativamente su contenido de asfaltenos, metales, azufre y otras impurezas a la vez que mejora la relación de hidrógeno a carbono (H/C) y al mismo tiempo lo transforma más o menos parcialmente en cortes más ligeros.

Los procedimientos de lecho fijo conducen a un alto rendimiento de refinado (producción de cortes 370 °C+ con menos del 0,5 % en peso de azufre y que contienen menos de 20 ppm de metales) a partir de una carga que contiene hasta un 5 % en peso de azufre y hasta 100 a 150 ppm de metales Ni+V. Los diversos efluentes así obtenidos pueden servir de base para la producción de fuelóleos de buena calidad, de diésel y de gasolina, o de cargas para otras unidades como el craqueo catalítico ("Craqueo Catalítico Fluido"). Más allá de este contenido de metales, se sabe que los primeros lechos catalíticos pueden desactivarse rápidamente debido a la gran deposición de metales que se produce. Para compensar esta desactivación, entonces se aumenta la temperatura. A pesar de ello, este aumento de temperatura promueve la deposición de coque acelerando el proceso intragranular (obturación de la porosidad del catalizador) y extragranular (obturación del lecho catalítico). Más allá de tales contenidos de metal en la carga, por tanto, se prefieren los procedimientos de lecho burbujeante.

Para cargas que no superen este valor umbral de contenido de metales, la desactivación y la pérdida de carga podrían limitarse mediante el uso de un procedimiento de hidrot ratamiento HYVAHL-F (patentes US5417846 y FR 2681871) que comprende una o más zonas de hidrodesmetalización en lechos fijos precedidos por al menos dos zonas de guarda de hidrodesmetalización (A) y (B) también en lechos fijos, dispuestas en serie para su uso cíclico, consistente en la repetición sucesiva de las etapas b) y c) definidas a continuación. El procedimiento comprende las siguientes etapas: a) una etapa en la que las zonas de guarda se utilizan todas juntas (funcionamiento en serie) por un período como máximo igual al tiempo de desactivación y/o taponamiento de una de ellas, b) una etapa, durante la cual la zona de protección desactivada y/o obstruida se cortocircuita y el catalizador que contiene se regenera y/o reemplaza por catalizador nuevo, y c) una etapa durante la cual las zonas de protección (A) y (B) se utilizan todas juntas, la zona de guarda cuyo catalizador ha sido reemplazado por catalizador nuevo durante la etapa anterior se vuelve a conectar y dicha etapa se continúa durante un período como máximo igual al tiempo de desactivación y/o obstrucción de una de las zonas de guarda. Este procedimiento de hidrot ratamiento de una fracción pesada de hidrocarburos se caracteriza por su tecnología de lecho fijo y el hecho de que consta de al menos dos etapas. La primera etapa, conocida como hidrodesmetalización, consiste en hacer pasar la carga hidrocarbonada y el hidrógeno por un catalizador de hidrodesmetalización distribuido entre las dos zonas de guarda, llamadas "reactores conmutables", cuyo funcionamiento se ha descrito anteriormente. La segunda etapa subsiguiente, llamada de hidrodesulfuración, consiste en hacer pasar el producto de la primera etapa y el hidrógeno por un catalizador de hidrodesulfuración.

Para tal procedimiento, la mayoría de las veces se utilizan catalizadores específicos adaptados a cada etapa, en condiciones operativas medias, es decir, presiones generalmente entre 3 MPa y 30 MPa y temperaturas generalmente entre 320 y 450 °C. Los catalizadores habitualmente empleados en los procedimientos de hidrot ratamiento están compuestos por un soporte sobre el que se depositan óxidos metálicos, tales como, por ejemplo, óxidos de cobalto, de níquel o de molibdeno. A continuación, el catalizador se sulfura para transformar todo o parte de los óxidos metálicos en fases de sulfuro metálico. el soporte se basa generalmente en alúmina, su función es dispersar la fase activa y presentar una textura y porosidad aptas para una buena captura de impurezas metálicas, evitando al mismo tiempo los problemas de obstrucción mencionados anteriormente.

El problema que plantea el hidrot ratamiento catalítico en un lecho fijo de estas cargas proviene del hecho de que, durante las reacciones de hidrot ratamiento de fracciones de petróleo que contienen complejos organometálicos, la mayoría de estos complejos se destruyen en presencia de hidrógeno, de hidrógeno sulfurado y de un catalizador de hidrot ratamiento. El metal constituyente de estos complejos precipita luego en forma de un sulfuro sólido que se fija

en la superficie interna de los poros. Este es en particular el caso de los complejos del vanadio, del níquel, del hierro, del sodio, del titanio, del silicio y del cobre que se encuentran naturalmente presentes en los crudos en mayor o menor importancia según el origen del petróleo, y que, durante las operaciones de destilación tienden a concentrarse en las fracciones de alto punto de ebullición y en particular en los residuos. Este es también el caso de los licuados de carbón que también contienen metales, en particular hierro y titanio. El término hidrodesmetalización (HDM) se utiliza para designar estas reacciones de destrucción de complejos organometálicos en hidrocarburos. Al depósito de estas impurezas también se le suma el del coque, el conjunto tiende entonces a desactivar rápidamente y obstruir el sistema catalítico. Las bocas de los poros se obstruyen más rápido que sus otras partes, que va de la mano con una disminución de su diámetro y conduce a una mayor limitación de la difusión de moléculas y a una acentuación del gradiente de concentración desde la periferia hacia el interior de los poros hasta el punto que la deposición de coque conduce con bastante rapidez al bloqueo completo de los poros. Estos fenómenos conducen a paros para la sustitución de sólidos y a un consumo excesivo de catalizador que un experto en la materia desea minimizar.

Por tanto, los procedimientos de hidrotreamiento de este tipo de carga así como los catalizadores que se cargan en ella deben elegirse de modo que el ciclo de operación sea lo más largo posible sin parar la unidad.

Para la etapa de hidrodesmetalización denominada a continuación (HDM), el catalizador ideal debe poder tratar cargas posiblemente ricas en asfaltenos, mientras que tiene un alto poder desmetalizante asociado con una alta capacidad de retención de metales y una alta resistencia a la coquización, vinculada a su poder hidrogenante. El nombre HDM incluye, por un lado, operaciones de eliminación de vanadio, pero también níquel y en menor medida hierro.

Los catalizadores bimodales que hacen posible conseguir altos rendimientos de HDM se han descrito en la patente de US5.221.656 o también en las patentes US5.827.421 y US5.622.616 para las que el modo de uso es un modo de lecho burbujeante. El soporte bimodal consta de dos modos de poros bastante distintos. El primer modo se centra en 11-13 nm y corresponde aproximadamente al 70 % del volumen total de poros. El segundo modo corresponde a los macroporos y constituye aproximadamente el 30 % del volumen total de poros. La ventaja de tal distribución porosa también se expone en las patentes US5.089.463 y US7.119.045. La patente US5.089.463 describe un catalizador que tiene un primer modo alrededor de 16 nm, mientras que la patente US7.119.045 presenta un soporte cuyo primer modo está entre 4 y 17 nm.

La fase activa inicial del catalizador colocado en la etapa de hidrodesmetalización consiste generalmente en níquel y molibdeno. Esta fase activa, que se sabe más hidrogenante que una fase constituida por cobalto y molibdeno, permite limitar la formación de coque en la porosidad y por tanto la desactivación.

Para la etapa de hidrodesulfuración que se denomina a continuación (HDS), el catalizador debe tener un alto potencial hidrogenolizante para lograr un refinado profundo de los productos: desulfuración, continuación de la desmetalización, reducción de carbón conradson (CCR) y del contenido de asfaltenos. Tal catalizador se caracteriza por un bajo contenido de macroposidad.

La patente US6.589.908 describe un catalizador que presenta una baja macroporosidad, es decir, una proporción del volumen de poros en los poros con un diámetro superior a 350 Å inferior al 5 % del volumen total de poros. Por otra parte, en la patente US4.818.743, la distribución de poros puede estar monopoblada entre 1 y 13 nm o bipoblada con una diferencia relativa entre las dos poblaciones que puede variar de 1 a 20 nm como en la patente US6.589.908.

La fase activa inicial del catalizador colocado en la etapa de hidrodesulfuración consiste generalmente en cobalto y molibdeno como se describe en la patente US6.332.976. El documento EP 1 600 491 A1 describe un procedimiento para el hidrotreamiento catalítico de petróleo crudo, en particular, la hidrodesmetalización, la hidrodesulfuración y el hidrocrackeo efectuados en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal de los grupos VI y VIIIB sobre un soporte. Ninguno de los catalizadores comprende al menos dos metales del grupo VIII. Por tanto, el documento no describe un sistema catalítico que comprenda al menos dos catalizadores que comprendan dos metales del grupo VIII y en particular cobalto y níquel.

Por lo tanto, la técnica anterior ha demostrado que es de primordial importancia utilizar una sucesión de catalizador que tenga una porosidad diferente entre la sección HDM y la sección HDS. En efecto, la dispersión de la fase activa requiere la disponibilidad de soportes con elevadas superficies específicas, pero la porosidad del soporte también debe permitir que los reactivos se difundan fácilmente dentro de la misma. Por tanto, existe un compromiso entre la accesibilidad de la fase activa y el tamaño de la porosidad. Durante el hidrorrefinado de moléculas, la distribución de tamaño de los reactivos evoluciona. Generalmente, el tamaño de las moléculas es, por tanto, menor en la segunda sección (HDS) que en la primera etapa (HDM), lo que implica que el diámetro medio de los mesoporos sea mayor en la sección HDM que en la sección HDS. La gran mayoría de los procedimientos siguen esta regla, como por ejemplo la solicitud de patente US2006/0.060.509.

Por otro lado, los expertos en la materia saben por las patentes EP113.297 y EP113.284 que el contenido de metales es mayor en la segunda etapa que en la primera. Por tanto, un catalizador situado en la sección HDM tiene generalmente un contenido de metal del grupo VI inferior al 20 % en peso del trióxido correspondiente de acuerdo con la descripción de las patentes FR2.867.988 o EP1.392.431.

Por el contrario, un catalizador ubicado en la sección HDS de un procedimiento de hidrotratamiento de residuos de lecho fijo generalmente comprende al menos un 10 % en peso de trióxido de metal del grupo VI de acuerdo con la descripción de la patente FR9.613.797 y hasta un 17 % en peso de trióxido de metal del grupo VI según la Patente US 4.818.743.

Por tanto, se desprende del estado de la técnica que los catalizadores a base de níquel, molibdeno y posiblemente de dopantes como el fósforo, altamente hidrogenante y por lo tanto limitante de la coquización en un soporte multimodal o bimodal y en particular macroporoso se recomiendan generalmente en la sección HDM de procedimientos de lecho fijo de hidrotratamiento de fracciones pesadas de petróleo (cuyo punto de ebullición es superior a 370 °C). En la segunda etapa de HDS de dichos procedimientos, se prefieren catalizadores a base de cobalto, de molibdeno y posiblemente de fósforo en soportes monomodales mesoporosos porque permiten lograr mejores tasas de conversión HDS.

La unión de estas formulaciones sobre los soportes definidos anteriormente requiere contenidos de fase activa relativamente altos (del 2 al 8 % en peso de MoO₃ para la sección HDM y del 10 al 17 % en peso de MoO₃ para la sección HDS), penalizando así el coste de los catalizadores.

De manera sorprendente, el solicitante ha descubierto que el uso de una sola formulación mixta tanto para la sección HDM como para la sección HDS, basado en varios promotores del grupo VIB y del grupo VIII, hizo posible reducir significativamente el contenido general del elemento del grupo VIB mientras se mejoraba el rendimiento general del procedimiento. La presente invención se refiere a la definición de la formulación única que debe utilizarse en las diferentes zonas catalíticas de un procedimiento de hidroconversión de productos petrolíferos pesados (punto de ebullición superior a 370 °C) en lecho fijo.

Un objeto de la invención es proporcionar un sistema catalítico como se define en la reivindicación 1.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para el hidrotratamiento de cargas hidrocarbonadas pesadas que comprenda al menos una etapa de hidrodeshidrogenación y al menos una etapa de hidrodeshidrosulfuración, y que utilice el sistema catalítico según la invención.

Descripción de la invención

El solicitante ha descubierto que los elementos de la fase activa que constituyen los catalizadores cargados en los distintos reactores de un procedimiento de hidrotratamiento de fracciones pesadas de hidrocarburos pueden combinarse entre sí de manera que su contenido en la sección HDS como en la sección HDM responda a la misma formulación definida a continuación y que los rendimientos del sistema catalítico completo utilizado en al menos una etapa de hidrodeshidrogenación, al menos una etapa de hidrodeshidrosulfuración y opcionalmente al menos una etapa de hidrodeshidrasfaltado se mejoren en comparación con las del estado de la técnica.

El sistema catalítico comprende al menos dos catalizadores que comprenden al menos un metal del grupo VIB, al menos dos metales del grupo VIII, uno de los cuales se llama promotor mayoritario VIII-1 y el o los otro(s) se denomina(n) copromotores VIII-i con i comprendido entre 2 y 5 y al menos un soporte que consiste en un óxido refractario poroso, en el que los elementos de los grupos VIII están presentes en las proporciones definidas por la relación atómica $[\text{VIII-1}/(\text{VIII-1} + \dots + \text{VIII-i})]$, estando dicha relación comprendida entre 0,5 y 0,85.

El metal del grupo VIB es el molibdeno.

Los metales del grupo VIII se eligen entre níquel o cobalto.

En lo sucesivo de la descripción, el metal mayoritario del grupo VIII en la formulación del catalizador se denomina promotor (VIII-1) y los otros metales del grupo VIII (al menos otro promotor), en cantidades menores se denominan copromotores (VIII-i) con i comprendido entre 2 y 5 y preferentemente i es igual a 2.

De acuerdo con la invención, las cantidades respectivas de los metales del grupo VIII son tales que la relación atómica $[\text{VIII-1}/(\text{VIII-1} + \dots + \text{VIII-i})]$ con i comprendido entre 2 y 5 y preferentemente i igual a 2, está comprendido entre 0,5 y 0,85, preferentemente entre 0,55 y 0,85, muy preferentemente entre 0,6 y 0,85, e incluso de manera más preferente entre 0,65 y 0,85.

El metal del grupo VIB es el molibdeno, siendo el promotor mayoritario (VIII-1) cobalto o níquel.

En el caso de que i sea igual a 2, dicho catalizador comprende un metal del grupo VIB y dos metales del grupo VIII, siendo el metal del grupo VIB molibdeno y siendo los metales del grupo VIII níquel y cobalto.

En este caso, el promotor mayoritario (VIII-1) puede ser ventajosamente cobalto o níquel, y de manera muy preferente, el promotor mayoritario (VIII-1) es cobalto.

Según un modo de realización muy preferente, el promotor mayoritario (VIII-1) es cobalto y el copromotor (VIII-2) es níquel.

5 Dicha relación atómica es la misma tanto si el catalizador se usa en una sección HDM como en una sección HDS.

Las cantidades respectivas de metal o metales del grupo VIB y de metales del grupo VIII son tales que la relación atómica de metales del grupo VIII a metal del grupo VIB (VIII/VIB) está entre 0,3:1 y 0,7:1 y preferentemente entre 0,35:1 a 0,55:1.

10 Esta relación es la misma tanto si el catalizador se usa en una sección HDM como en una sección HDS.

El catalizador puede contener opcionalmente al menos un elemento dopante elegido entre fósforo y boro.

15 El contenido de elemento dopante está comprendido ventajosamente entre el 0,1 y el 6 % en peso de trióxido de boro y pentóxido de fósforo con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente entre el 0,5 y el 5 % en peso.

Según un modo de realización muy preferente, el catalizador comprende molibdeno como metal del grupo VIB, níquel y cobalto como metales del grupo VIII y fósforo como elemento dopante.

20 Según un modo de realización aún más preferente, el catalizador comprende molibdeno como metal del grupo VIB, cobalto como promotor mayoritario (VIII-1), níquel como copromotor (VIII-2) y fósforo como elemento dopante.

25 Ventajosamente, estos contenidos de metal y fósforo varían dependiendo de si el catalizador está destinado a su uso en una sección HDM o en una sección HDS.

El primer catalizador que está diseñado para su uso en una sección HDM, dicho catalizador comprende un contenido de metal o metales del grupo VIB comprendido entre el 2 y el 9 % en peso de trióxido del metal o metales del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, y de manera preferente, entre el 3 y el 7 % en peso y la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, ventajosamente entre el 0,3 y el 2 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente entre el 0,5 y el 1,5 %, de manera preferente, entre el 0,6 y el 1,5 % en peso.

35 Preferentemente, el contenido de promotor mayoritario (VIII-1) está comprendido entre el 0,25 y el 1,7 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador y el contenido de copromotor (VIII-2) está comprendido ventajosamente entre el 0,05 y el 1 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador.

40 En este caso, dicho catalizador preferentemente comprende un metal del grupo VIB, siendo el metal del grupo VIB el molibdeno y dos metales del grupo VIII, siendo los metales del grupo VIII níquel y cobalto y de manera muy preferente, el promotor mayoritario (VIII-1) es cobalto y el copromotor (VIII-2) es níquel.

45 Cuando dicho catalizador esté destinado a ser utilizado en una sección HDM, de manera preferente, dicho catalizador también comprende ventajosamente un contenido de elemento dopante elegido entre fósforo y boro comprendido entre el 0,1 y el 2,5 % en peso de trióxido de boro y de pentóxido de fósforo con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendida entre el 0,5 % y el 2 % en peso. De manera muy preferente, el elemento dopante es el fósforo.

50 El segundo catalizador que está diseñado para su uso en una sección HDS, dicho catalizador comprende un contenido de metal del grupo VIB estrictamente superior a 9 e inferior al 17 % en peso de trióxido del metal del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendida entre el 10 % y el 16 % y de manera preferente, entre el 12 y el 16 % en peso y la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, es ventajosamente estrictamente superior al 2 e inferior al 5 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente estrictamente superior al 2 e inferior al 4 %, de manera preferente, comprendida entre el 2,5 y el 4 % en peso.

55 Preferentemente, el contenido de promotor mayoritario (VIII-1) está comprendido entre el 1 y el 4,5 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador y el contenido de copromotor (VIII-2) está comprendido ventajosamente entre el 0,15 y el 2,5 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador.

60 En este caso, dicho catalizador preferentemente comprende un metal del grupo VIB, siendo el metal del grupo VIB el molibdeno y dos metales del grupo VIII, siendo los metales del grupo VIII níquel y cobalto y de manera muy preferente, el promotor mayoritario (VIII-1) es cobalto y el copromotor (VIII-2) es níquel.

65 De manera preferente, dicho catalizador también comprende ventajosamente un contenido de elemento dopante

elegido entre fósforo y boro comprendido entre el 0,5 y el 6 % en peso de trióxido de boro y de pentóxido de fósforo con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendida entre el 1,5 % y el 5 % en peso. De manera muy preferente, el elemento dopante es el fósforo.

- 5 La cantidad de fósforo y/o boro es ventajosamente tal que la relación atómica fósforo más boro a metal del grupo VIB ((P+B)/VIB) está entre 0,1:1 y 1,5:1 y preferentemente entre 0,1:1 a 0,7:1.

Esta relación es la misma tanto si el catalizador se usa en una sección HDM como en una sección HDS.

- 10 Los catalizadores que forman parte del sistema catalítico tienen ventajosamente un volumen total de poros (TPV) de al menos 0,3 ml/g y preferentemente de al menos 0,4 ml/g.

En el caso de que el catalizador se utilice en una sección HDM, el volumen total de poros es ventajosamente de al menos 0,5 ml/g, preferentemente al menos 0,6 ml/g y de manera muy preferente, al menos 0,65 ml/g.

- 15 En el caso de que el catalizador se utilice en una sección HDS, el volumen total de poros es ventajosamente al menos 0,3 ml/g y preferentemente al menos 0,4 ml/g.

- 20 El volumen total de poros se determina mediante el método de picnometría de mercurio. Los volúmenes se miden mediante la técnica de penetración de mercurio en la que se aplica la ley de Kelvin que da la relación entre la presión, el diámetro del poro más pequeño en el que penetra el mercurio a dicha presión, el ángulo de mojado y la tensión superficial según la fórmula:

$$d = \frac{(4 \cdot t \cdot \cos(\theta)) \cdot 10}{P}$$

- 25 en la que

- "d" representa el diámetro del poro (nm)
 t la tensión superficial (48,5 Pa),
 30 θ el ángulo de contacto, ($\theta = 140$ grados) y
 P la presión (MPa)

- Los catalizadores que forman parte del sistema catalítico presentan ventajosamente un volumen macroporoso V_{50nm} , definido como el volumen de poros con un diámetro superior a 50 nm, entre el 0 y el 40 % del volumen total de poros y preferentemente entre el 0 y el 30 % del volumen total de poros.

- En el caso de que el catalizador se utilice en una sección HDM, el volumen macroporoso es superior al 5 %, preferentemente el 10 % e incluso de manera más preferente el 20 % del volumen total de poros (VPT). Esta característica se puede obtener ventajosamente mediante una distribución multimodal, como es el caso de un soporte conocido como "cáscara de castaña", o de un soporte de distribución bimodal, siendo el primer modo mesoporoso y el segundo macroporoso.

- En el caso de que el catalizador se utilice en una sección HDS, el volumen macroporoso es inferior al 10 %, de manera preferente el 5 %, e incluso de manera más preferente el 1 % del volumen total de poros (TPV).

- Los catalizadores que forman parte del sistema catalítico tienen ventajosamente un volumen mesoporoso de al menos 0,3 ml/g y preferentemente de al menos 0,5 ml/g, tanto si el catalizador se usa en una sección HDM como en una sección HDS.

- 50 El diámetro en $V_{meso}/2$ (diámetro mesoporoso medio), siendo el volumen mesoporoso el volumen correspondiente a los poros con un diámetro inferior a 50 nm, estando comprendido ventajosamente entre 5 nm y 36 nm y preferentemente entre 6 y 20 nm.

- En el caso de que el catalizador se utilice en una sección HDM, el diámetro mesoporoso se sitúa ventajosamente entre 10 y 36 nm y preferentemente entre 10 y 20 nm.

- En el caso de que el catalizador se utilice en una sección HDS, el diámetro mesoporoso está comprendido ventajosamente entre 5 nm y 20 nm y preferentemente entre 6 y 15 nm.

- 60 Los catalizadores que forman parte del sistema catalítico tienen ventajosamente una superficie específica BET (SS) de al menos 120 m²/g, preferentemente al menos 150 m²/g. Por superficie BET se entiende, la superficie específica determinada por adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 establecida mediante el método BRUNAUER - EMMET - TELLER descrito en la revista "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesalquilación, hidrodesasfaltado e hidrodesmetalizado en comparación con los catalizadores conocidos del estado de la técnica.

5 El objeto de la invención es proporcionar un sistema catalítico que comprende al menos dos catalizadores como se define en la reivindicación 1.

Por primer catalizador se entiende que el catalizador que se encuentra por primera vez con la carga cuando se implementa el sistema catalítico en un procedimiento, siendo el primer y segundo catalizadores los catalizadores descritos anteriormente.

10 Ventajosamente, dicho sistema catalítico comprende un primer catalizador que tiene un volumen macroporoso superior al 5 % del volumen total de poros (VTP).

15 Ventajosamente, dicho sistema catalítico comprende un segundo catalizador que tiene un volumen macroporoso inferior al 10 % del volumen total de poros (VTP).

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para el hidrotreatmento de cargas hidrocarbonadas pesadas que comprenda al menos una etapa de hidrodesmetalización y al menos una etapa de hidrodesulfuración, y que utilice el sistema catalítico según la invención.

20 El procedimiento de hidrotreatmento según la invención permite de manera ventajosa tratar fracciones pesadas de hidrocarburos que contienen impurezas de azufre e impurezas metálicas. La selección de una combinación de catalizadores de formulación definida anteriormente permite de manera ventajosa maximizar las funciones HDM, HDS, y posiblemente hidrodesasfaltado.

25 Las cargas tratadas en el procedimiento según la invención se eligen ventajosamente entre los residuos atmosféricos, los residuos al vacío procedentes de la destilación directa, los aceites desasfaltados, los residuos resultantes de procedimientos de conversión como, por ejemplo, los procedentes de la coquización, de una hidroconversión en lecho fijo, en un lecho burbujeante, o incluso en un lecho en movimiento, tomados solos o en mezcla. Estas cargas se pueden utilizar ventajosamente como tales o también diluidas con una fracción hidrocarbonada o una mezcla de fracciones hidrocarbonadas que se pueden elegir entre los productos resultantes del procedimiento FCC, un aceite de corte ligero (LCO según las iniciales del nombre anglosajón de Light Cycle Oil), un aceite de corte pesado (HCO según las iniciales del nombre anglosajón de Heavy Cycle Oil), un aceite decantado (DO según las iniciales del nombre anglosajón de Decanted Oil), una suspensión, o que pueda provenir de la destilación, las fracciones de gasóleo, en particular, las obtenidas por destilación al vacío denominadas VGO (Vacuum Gas Oil) según la terminología anglosajona. Por tanto, las cargas pesadas pueden comprender ventajosamente cortes resultantes del procedimiento de licuefacción del carbón, extractos aromáticos, o cualquier otro corte hidrocarbonado.

40 Dichas cargas pesadas generalmente presentan más del 1 % en peso de moléculas que tienen un punto de ebullición superior a 500 °C, un contenido de metales Ni+V superior a 1 ppm en peso, preferentemente superior a 20 ppm en peso, un contenido de asfaltenos, precipitado en heptano, superior al 0,05 % en peso, preferentemente, superior al 1 % en peso.

45 Ventajosamente, también se pueden mezclar cargas pesadas con carbón en forma de polvo, esta mezcla se denomina generalmente suspensión. Ventajosamente, estas cargas pueden ser subproductos resultantes de la conversión de carbón y volverse a mezclar con carbón fresco. El contenido de carbón en la carga pesada es generalmente y preferentemente una relación de ¼ (aceite/carbón) y puede variar de manera ventajosa ampliamente entre 0,1 y 1. El carbón puede contener lignito, ser un carbón subbituminoso (según la terminología inglesa), o incluso bituminoso. Cualquier otro tipo de carbón es adecuado para el uso de la invención, tanto en reactores de lecho fijo como en reactores de lecho burbujeante.

50 De acuerdo con la invención, el procedimiento comprende al menos una etapa de hidrodesmetalización y al menos una etapa de hidrodesulfuración y por lo tanto en total al menos dos etapas de hidrodesmetalización e hidrodesulfuración.

55 Según una realización preferida, el procedimiento comprende un total de tres a ocho etapas de hidrodesmetalización e hidrodesulfuración usando de tres a ocho y preferentemente de tres a cinco etapas de hidrodesmetalización e hidrodesulfuración usando de tres a cinco catalizadores. El contenido de elemento del grupo VIB y la porosidad del catalizador cumplen siempre los mismos criterios que los indicados anteriormente y, por tanto, dependen de la ubicación del catalizador en el procedimiento y del objetivo en términos de selectividad (HDS/HDM).

60 El procedimiento según la invención se lleva a cabo ventajosamente en uno a diez reactores sucesivos, los catalizadores se pueden cargar ventajosamente en el mismo reactor o en reactores separados. Preferentemente, de uno a cuatro se pueden cargar en el mismo reactor. Si se cargan varios catalizadores en el mismo reactor, su apilamiento se puede lograr separando las zonas catalíticas o no.

65

En un modo de realización preferente, reactores conmutables, es decir, reactores que operan alternativamente, en el que se pueden utilizar preferentemente catalizadores de HDM, se puede utilizar aguas arriba de la unidad.

5 Dichos catalizadores de HDM descritos anteriormente comprenden al menos un metal del grupo VIB, al menos dos metales del grupo VIII, denominados promotor mayoritario VIII-1 y copromotores VIII-i con i comprendido entre 2 y 5 y al menos un soporte constituido por un óxido refractario poroso, en el que los elementos de los grupos VIII están presentes en las proporciones definidas por la relación atómica $[VIII-1/(VIII-1 + \dots + VIII-i)]$, estando dicha relación entre 0,5 y 0,85 y preferentemente, dichos catalizadores de HDM posiblemente contengan al menos un elemento dopante elegido entre fósforo y boro.

10 Dicho catalizador comprende un contenido de metal o metales del grupo VIB comprendido entre el 2 y el 9 % en peso de trióxido del metal o metales del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, y de manera preferente, entre el 3 y el 7 % en peso y la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, ventajosamente entre el 0,3 y el 2 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente entre el 15 0,5 y el 1,5 %, de manera preferente, entre el 0,6 y el 1,5 % en peso.

20 Preferentemente, el contenido de promotor mayoritario (VIII-1) está comprendido entre el 0,25 y el 2,2 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador y el contenido de copromotor (VIII-2) está comprendido ventajosamente entre el 0,05 y el 1 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador. En este caso, dicho catalizador preferentemente comprende un metal del grupo VIB, siendo ventajosamente el metal del grupo VIB molibdeno y dos metales del grupo VIII, siendo los metales del grupo VIII níquel y cobalto y de manera muy preferente, el promotor mayoritario (VIII-1) es cobalto y el copromotor (VIII-2) es níquel.

25 De manera preferente, dicho catalizador también comprende ventajosamente un contenido de elemento dopante elegido entre fósforo y boro comprendido entre el 0,1 y el 2,5 % en peso de trióxido de boro y de pentóxido de fósforo con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendida entre el 0,5 % y el 2 % en peso. De manera muy preferente, el elemento dopante es el fósforo.

30 El volumen poroso total de dicho catalizador de HDM es ventajosamente al menos 0,5 ml/g, preferentemente al menos 0,6 ml/g y de manera muy preferente, al menos 0,65 ml/g.

El volumen macroporoso de dicho catalizador de HDM es ventajosamente superior al 5 %, preferentemente el 10 % e incluso de manera más preferente el 20 % del volumen total de poros (VPT).

35 El diámetro mesoporoso de dicho catalizador de HDM está comprendido ventajosamente entre 10 y 36 nm y preferentemente entre 10 y 20 nm.

40 En este modo de realización preferente, los reactores intercambiables son seguidos por reactores en serie, en el que se pueden utilizar ventajosamente catalizadores de HDS.

45 Dicho catalizador comprende un contenido de metal del grupo VIB estrictamente superior al 9 e inferior al 17 % en peso de trióxido del metal del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendida entre el 10 % y el 16 % y de manera preferente, entre el 12 y el 16 % en peso y la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, es superior al 2 e inferior al 5 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente entre el 2 y el 4 %, de manera preferente, entre el 2,5 y el 4 % en peso.

50 Preferentemente, el contenido de promotor mayoritario (VIII-1) está comprendido entre el 1 y el 4,5 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador y el contenido de copromotor (VIII-2) está comprendido ventajosamente entre el 0,15 y el 2,5 % en peso del óxido de metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador.

55 En este caso, dicho catalizador comprende un metal del grupo VIB, siendo el metal del grupo VIB el molibdeno y dos metales del grupo VIII, siendo los metales del grupo VIII níquel y cobalto y de manera muy preferente, el promotor mayoritario (VIII-1) es cobalto y el copromotor (VIII-2) es níquel.

60 De manera preferente, dicho catalizador también comprende ventajosamente un contenido de elemento dopante elegido entre fósforo y boro comprendido entre el 0,5 y el 6 % en peso de trióxido de boro y de pentóxido de fósforo con respecto a la masa total del catalizador, preferentemente comprendida entre el 1,5 % y el 5 % en peso. De manera muy preferente, el elemento dopante es el fósforo.

65 El volumen total de poros de dicho catalizador de HDS es ventajosamente al menos 0,3 ml/g y preferentemente al menos 0,4 ml/g.

El volumen macroporoso de dicho catalizador de HDS es ventajosamente inferior al 10 %, de manera preferente el 5 %, e incluso de manera más preferente el 1 % del volumen total de poros (TPV).

El diámetro mesoporoso está comprendido ventajosamente entre 5 nm y 20 nm y preferentemente entre 6 y 15 nm.

En una realización muy preferente, se utilizan dos reactores intercambiables aguas arriba de la unidad, ventajosamente para la HDM. Son seguidos ventajosamente por uno a cuatro reactores en serie, utilizados ventajosamente para la HDS.

Las proporciones de catalizadores de diferentes tipos utilizados en el sistema catalítico implementado en el procedimiento según la invención pueden representar ventajosamente el 5 % de catalizador de HDM y el 95 % de catalizador de HDS expresado como porcentaje del volumen catalítico total de la unidad, al 80 % de catalizador de HDM y al 20 % del volumen catalítico total de catalizador de HDS.

En un modo de realización preferente, el volumen de catalizador de HDM total representa del 10 al 50 % del volumen catalítico total de la unidad e incluso más preferentemente del 15 al 40 % del volumen catalítico total de la unidad, el resto del volumen catalítico de la unidad está ocupado por el catalizador o catalizadores de HDS.

En el caso de que se utilicen más de dos catalizadores, dichos catalizadores se clasifican según su funcionalidad (HDM o HDS) y se suma su volumen catalítico para relacionarlo con la definición anterior. Por otro lado, sus características cumplen con las definidas anteriormente según su clasificación como catalizador de HDM o HDS.

El procedimiento según la invención puede realizarse ventajosamente en lecho fijo con el objetivo de eliminar metales y azufre y disminuir el punto medio de ebullición de los hidrocarburos. En el caso de que el procedimiento según la invención se implemente en un lecho fijo, la temperatura de implementación está comprendida ventajosamente entre 320 °C y 450 °C, preferentemente entre 350 °C y 410 °C, bajo una presión parcial en hidrógeno ventajosamente entre 3 MPa y 30 MPa, preferentemente entre 10 y 20 Mpa, a una velocidad espacial comprendida ventajosamente entre 0,05 y 5 volúmenes de carga por volumen de catalizador y por hora, y con una relación de hidrógeno gaseoso a carga líquida de hidrocarburos ventajosamente comprendida entre 200 y 5000 metros cúbicos normales por metros cúbicos, preferentemente de 500 a 1500 metros cúbicos normales por metros cúbicos.

El procedimiento según la invención se puede implementar ventajosamente en un lecho burbujeante con las mismas cargas. En el caso de que el procedimiento según la invención se implemente en un lecho burbujeante, el catalizador se usa ventajosamente a una temperatura comprendida entre 320 y 450 °C, bajo una presión parcial de hidrógeno ventajosamente comprendida entre 3 MPa y 30 MPa, preferentemente entre 10 y 20 Mpa, a una velocidad espacial comprendida ventajosamente entre 0,1 y 10 volúmenes de carga por volumen de catalizador y por hora, preferentemente entre 0,5 y 2 volúmenes de carga por volumen de catalizador y por hora, y con una relación de hidrógeno gaseoso a carga líquida de hidrocarburos ventajosamente comprendida entre 100 y 3000 metros cúbicos normales por metros cúbicos, preferentemente entre 200 y 1200 metros cúbicos normales por metros cúbicos.

Según una realización preferida, el procedimiento según la invención se implementa en un lecho fijo.

Antes de su implementación en el procedimiento según la invención, los catalizadores se someten preferentemente a un tratamiento de sulfuración que permite transformar, al menos en parte, las especies de sulfuros metálicos antes de que entren en contacto con la carga que se debe tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es bien conocido por un experto en la materia y puede llevarse a cabo mediante cualquier método ya conocido ya descrito en la bibliografía. Un método de sulfuración convencional bien conocido por los expertos en la materia consiste en calentar la mezcla de sólidos bajo el flujo de una mezcla de hidrógeno e hidrógeno sulfurado o bajo el flujo de una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos que contienen moléculas de azufre a una temperatura comprendida entre 150 y 800 °C, preferentemente, entre 250 y 600 °C, generalmente en una zona de reacción de lecho cruzado.

Por tanto, la invención se refiere a las etapas de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración, sin embargo, se pueden implementar ventajosamente otras etapas de transformación, ya sea aguas arriba de la etapa de hidrodeshidrogenación, ya sea aguas abajo de la etapa de hidrodeshidrosulfuración o entre las etapas de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración. Los catalizadores utilizados en la sección de HDM y en la sección de HDS conservan las propiedades.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1: Preparación de un soporte A incluido en la composición de los catalizadores

Se preparó un soporte A a base de alúmina para poder preparar catalizadores como se describe en los ejemplos que siguen a partir del mismo soporte conformado. Para conseguirlo, utilizamos una matriz compuesta de gel de alúmina o boehmita comercializada con el nombre Versal 250 por la empresa La Roche Chemicals. Este gel se mezcló con una solución acuosa que contenía 52,7 % de ácido nítrico (1 % en peso de ácido por gramo de gel seco) y luego se amasó durante 20 minutos en un mezclador de brazo en Z (Aoustin MX2). A continuación, la pasta se mezcló con una solución acuosa que contenía 20,3 % de amoníaco (40 % mol de amoníaco por mol de ácido) durante 5 minutos en el mismo mezclador. Al final de esta mezcla, la pasta obtenida se pasa a través de una matriz de orificios trilobulados de diámetro inscrito igual a 2,0 mm en una extrusora de pistón (Retma). A continuación, los extrudidos se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 700 °C durante dos horas bajo una corriente de aire húmedo que contiene

200 g de agua/kg de aire seco.

Esto da extrudidos cilíndricos con un diámetro de 1,6 mm, teniendo una superficie específica de 210 m²/g, un volumen total de poros de 0,95 ml/g, una distribución de mesoporos centrada en 13 nm (dp a V_{meso}/2). Esta alúmina A también contiene 0,25 ml/g de volumen de poro en los poros con un diámetro superior a 50 nm (volumen macroporoso), es decir, un volumen macroporoso igual al 26 % del volumen total de poros.

Ejemplo 2: Preparación de un soporte B incluido en la composición de los catalizadores

Hemos preparado un soporte B a base de alúmina para poder preparar catalizadores como se describe en los ejemplos que siguen a partir del mismo soporte conformado. Para conseguirlo, se mezcló una matriz compuesta de boehmita tabular vendida bajo el nombre SB3 por la empresa Condéa Chemie GmbH con una solución que contenía ácido nítrico al 66 % (7 % en peso de ácido por gramo de gel seco), luego se amasa durante 15 minutos. Al final de esta mezcla, la pasta obtenida se pasó a través de una boquilla de orificios trilobulados de diámetro inscrito igual a 1,5 mm. A continuación, los extrudidos se secaron durante la noche a 120 °C, luego se calcinaron a 550 °C durante 2 horas en aire húmedo, que contiene 7,5 % en volumen de agua. Esto da como resultado extrudidos trilobulados con un diámetro de 1,3 mm y una superficie específica de 245 m²/g, un volumen total de poros de 0,65 ml/g y una distribución de poros monomodal centrada en 11 nm. El soporte B tiene por tanto un volumen macroporoso igual al 0 % del volumen total de poros.

El análisis de difracción de rayos X revela que la matriz solo está compuesta de alúmina gamma cúbica de baja cristalinidad.

Ejemplo 3: Preparación de un catalizador C (según la invención)

Se impregnó en seco un soporte bimodal A obtenido del Ejemplo 1. La solución acuosa de la impregnación contiene sales de molibdeno, níquel y cobalto, así como ácido fosfórico (H₃PO₄) y agua oxigenada (H₂O₂). La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O y la del níquel (cobalto) es nitrato de níquel (cobalto) Ni(NO₃)₂.6H₂O (Co(NO₃)₂.6H₂O). Se determinó el contenido de cada una de estas sales en solución para fijar la cantidad deseada de cada elemento sobre la superficie del soporte.

Después de la maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de agua, los extrudidos del soporte impregnado se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 500 °C durante 2 horas al aire. El contenido de trióxido de molibdeno es del 6 % en peso, el de óxido de níquel es del 0,4 % en peso, el de óxido de cobalto es del 0,74 % en peso y el de pentóxido de fósforo es del 1,2 % en peso. La relación atómica [Co/(Co+Ni)] es igual a 0,65 y la relación atómica de fósforo a molibdeno es igual a 0,4. Por último, la relación atómica (Ni+Co)/Mo es igual a 0,37.

Las características texturales del catalizador C obtenido se dan en la Tabla 1.

Tabla 1: Características texturales del catalizador C y del soporte A

	A	C
SBET (m ² /g)	210	190
VPT (ml/g)	0,95	0,9
dp _{V_{meso}/2} (nm)	13	13,5
V _{50nm} (ml/g)	0,25	0,25
V _{50nm} en % de VPT	26	28

Ejemplo 4: Preparación de un catalizador D (según la invención)

Se impregnó en seco el soporte A anterior, cuyas características se indican en la Tabla 1. La solución acuosa de la impregnación contiene sales de molibdeno, níquel y cobalto, así como ácido fosfórico (H₃PO₄) y agua oxigenada (H₂O₂). La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O y la del níquel (cobalto) es nitrato de níquel (cobalto) Ni(NO₃)₂.6H₂O (Co(NO₃)₂.6H₂O). Se determinó el contenido de cada una de estas sales en solución para fijar la cantidad deseada de cada elemento sobre la superficie del soporte.

Después de la maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de agua, los extrudidos del soporte impregnado se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 500 °C durante 2 horas al aire. El contenido de trióxido de molibdeno es del 4,5 % en peso, el de óxido de níquel es del 0,3 % en peso, el de óxido de cobalto es del 0,55 % en peso y el de pentóxido de fósforo es del 0,9 % en peso. La relación atómica [Co/(Co+Ni)] es igual a 0,65 y la relación atómica de fósforo a molibdeno es igual a 0,4. Por último, la relación atómica (Ni+Co)/Mo es igual a 0,37.

Las características del catalizador D obtenido se dan en la Tabla 2.

Tabla 2: Características texturales del catalizador D y del soporte A

	A	D
SBET (m ² /g)	210	195
VPT (ml/g)	0,95	0,92
dp _{Vmeso/2} (nm)	13	13
V _{50nm} (ml/g)	0,25	0,25
V _{50nm} en % de VPT	26	27

Ejemplo 5: Preparación de un catalizador E no conforme con la invención

5 Se impregnó en seco el soporte A anterior, cuyas características se indican en la Tabla 1. La solución acuosa de la impregnación contiene sales de molibdeno y níquel, así como ácido fosfórico (H₃PO₄) y agua oxigenada (H₂O₂). La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O y la del níquel es nitrato de níquel Ni(NO₃)₂.6H₂O. Se determinó el contenido de cada una de estas sales en solución para fijar la cantidad deseada de cada elemento sobre la superficie del soporte.

10 Después de la maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de agua, los extrudidos del soporte impregnado se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 500 °C durante 2 horas al aire. El contenido de trióxido de molibdeno es del 6 % en peso, el del óxido de níquel es del 1,15 % en peso y el del pentóxido de fósforo es del 1,2 % en peso. El catalizador E no contiene cobalto: La relación atómica [Co/(Co+Ni)] es igual a 0 y la relación atómica de fósforo a molibdeno es igual a 0,4. Por último, la relación atómica (Ni+Co)/Mo es igual a 0,37.

15 Las características del catalizador E obtenido se dan en la Tabla 3.

Tabla 3: Características texturales del catalizador E y del soporte A

	A	E
SBET (m ² /g)	210	190
VPT (ml/g)	0,95	0,9
dp _{Vmeso/2} (nm)	13	13,4
V _{50nm} (ml/g)	0,25	0,25
V _{50nm} en % de VPT	26	28

20 Ejemplo 6: Preparación de un catalizador F (según la invención)

25 Hemos impregnado en seco un soporte B sobre el que no existe macroporosidad y cuyas características se indican en la Tabla 1. La solución acuosa de la impregnación contiene sales de molibdeno, níquel y cobalto, así como ácido fosfórico (H₃PO₄) y agua oxigenada (H₂O₂). La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O y la del níquel (cobalto) es nitrato de níquel (cobalto) Ni(NO₃)₂.6H₂O(Co(NO₃)₂.6H₂O). Se determinó el contenido de cada una de estas sales en solución para fijar la cantidad deseada de cada elemento sobre la superficie del soporte.

30 Después de la maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de agua, los extrudidos del soporte impregnado se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 500 °C durante 2 horas al aire. El contenido de trióxido de molibdeno es del 16 % en peso, el de óxido de níquel es del 1,05 % en peso, el de óxido de cobalto es del 1,95 % en peso y el de pentóxido de fósforo es del 3,2 % en peso. La relación atómica [Co/(Co+Ni)] es igual a 0,65 y la relación atómica de fósforo a molibdeno es igual a 0,4. Por último, la relación atómica (Ni+Co)/Mo es igual a 0,36.

35 Las características del catalizador F obtenido se dan en la Tabla 4.

Tabla 4: Características texturales del catalizador F y del soporte B

	B	F
SBET (m ² /g)	245	215
VPT (ml/g)	0,65	0,55
dp _{Vmeso/2} (nm)	11	12
V _{50nm} (ml/g)	-	-
V _{50nm} en % de VPT	0	0

Ejemplo 7: Preparación de un catalizador G (según la invención)

40 Hemos impregnado en seco un soporte B sobre el que no existe macroporosidad y cuyas características se indican en la Tabla 1. La solución acuosa de la impregnación contiene sales de molibdeno, níquel y cobalto, así como ácido fosfórico (H₃PO₄) y agua oxigenada (H₂O₂). La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆.4H₂O y la del níquel (cobalto) es nitrato de níquel (cobalto) Ni(NO₃)₂.6H₂O(Co(NO₃)₂.6H₂O). Se determinó el contenido de cada una de estas sales en solución para fijar la cantidad deseada de cada elemento sobre la superficie del soporte.

45

Después de la maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de agua, los extrudidos del soporte impregnado se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 500 °C durante 2 horas al aire. El contenido de trióxido de molibdeno es del 14 % en peso, el de óxido de níquel es del 0,9 % en peso, el de óxido de cobalto es del 1,7 % en peso y el de pentóxido de fósforo es del 2,8 % en peso. La relación atómica [Co/(Co+Ni)] es igual a 0,65 y la relación atómica de fósforo a molibdeno es igual a 0,4. Por último, la relación atómica (Ni+Co)/Mo es igual a 0,36.

Las características del catalizador G obtenido se dan en la Tabla 5.

Tabla 5: Características texturales del catalizador G y del soporte B

	B	G
SBET (m ² /g)	245	220
VPT (ml/g)	0,65	0,55
dp _{Vmeso/2} (nm)	11	12
V _{50nm} (ml/g)	-	-
V _{50nm} en % de VPT	0	0

Ejemplo 8: Preparación de un catalizador H no conforme con la invención

Se impregnó en seco este mismo soporte B, cuyas características se muestran en la Tabla 1. La solución acuosa de la impregnación contiene sales de molibdeno y cobalto, así como ácido fosfórico (H₃PO₄) y agua oxigenada (H₂O₂). La sal de molibdeno es heptamolibdato de amonio Mo₇O₂₄(NH₄)₆·4H₂O y la del cobalto es el nitrato de cobalto Co(NO₃)₂·6H₂O. Se determinó el contenido de cada una de estas sales en solución para fijar la cantidad deseada de cada elemento sobre la superficie del soporte.

Después de la maduración a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de agua, los extrudidos del soporte impregnado se secan durante la noche a 120 °C y luego se calcinan a 500 °C durante 2 horas al aire. El contenido de trióxido de molibdeno es del 16 % en peso, el de óxido de cobalto es del 3 % en peso y el de pentóxido de fósforo es del 3,2 % en peso. El catalizador E no contiene níquel: La relación atómica [Co/(Co+Ni)] es igual a 1 y la relación atómica de fósforo a molibdeno es igual a 0,4. Por último, la relación atómica (Ni+Co)/Mo es igual a 0,36.

Las características del catalizador H obtenido se dan en la Tabla 6.

Tabla 6:

	B	H
SBET (m ² /g)	245	215
VPT (ml/g)	0,65	0,55
dp _{Vmeso/2} (nm)	11	12
V _{50nm} (ml/g)	-	-
V _{50nm} en % de VPT	0	0

Ejemplo 9: Ensayos de hidroconversión de residuos de petróleo mediante los catalizadores C, D, E, F, G, H

Los catalizadores C, D, E, F, G, H descritos en los ejemplos 1 a 4 se compararon en un ensayo para el hidrotratamiento de residuos de petróleo en el procedimiento según la invención. La carga consiste en un residuo atmosférico (RA) de origen del Medio Oriente (Arabian Light). Este residuo se caracteriza por una alta viscosidad (45 mm²/s), alto contenido de carbono conradson (10,2 % en peso) y asfaltenos (3,2 % en peso) y una gran cantidad de níquel (10,6 ppm en peso), vanadio (41 ppm en peso) y azufre (3,38 % en peso). Las características completas de la carga se muestran en la tabla 7.

Los ensayos se llevan a cabo en un procedimiento de hidrotratamiento según la invención que comprende una etapa de HDM seguida de una etapa de HDS, estando implementadas las dos etapas en dos reactores tubulares en lecho fijo dispuestos en serie. El primer reactor se carga con catalizador de HDM (C, D o E) y el segundo reactor con catalizador de HDS (F, G o H). El primer reactor se llena con 400 ml de catalizador y el segundo con 600 ml de catalizador. El flujo de fluidos (residuos de petróleo + reciclaje de hidrógeno) es descendente en el reactor. Este tipo de unidad es representativo del funcionamiento de los reactores de la unidad HYVAHL para el hidrotratamiento de residuos de lecho fijo.

Tabla 7: Características de la carga utilizada para los ensayos

		RA Arabian Light
Densidad 15/4		0,9712
Viscosidad a 100 °C	mm ² /s	45
Azufre	% en peso	3,38

(continuación)

		RA Arabian Light
Nitrógeno	ppm	2257
Níquel	ppm	10,6
Vanadio	ppm	41,0
Carbono aromático	%	24,8
Carbono Conradson	% en peso	10,2
Asfaltenos C7	% en peso	3,2
SARA		
Saturados	% en peso	28,1
Aromáticos	% en peso	46,9
Resinas	% en peso	20,1
Asfaltenos	% en peso	3,5
Destilación simulada		
PI	°C	219
5 %	°C	299
10 %	°C	342
20 %	°C	409
30 %	°C	463
40 %	°C	520
50 %	°C	576
80 %	°C	614
DS: res desti	% peso	57

Después de una etapa de sulfuración por circulación en el reactor de un corte de gasóleo complementado con DMDS a una temperatura final de 350 °C, se opera la unidad con el residuo de petróleo que se describe a continuación en las condiciones operativas de la Tabla 8.

5

Tabla 8: Condiciones operativas implementadas

Presión total	15 MPa
Temperatura de prueba	370 °C
Velocidad espacial horaria del residuo	0,2 h ⁻¹
Caudal de hidrógeno	1000 std l. H ₂ /l. carga

Inyectamos RA Arabian Light, luego se eleva la temperatura del ensayo. Después de un período de estabilización de 300 horas, se anotan los rendimientos de hidrodesulfuración e hidrodesmetalización (HDM).

10

Se evalúan tres sistemas catalíticos:

El primero consiste en el catalizador C en la parte superior del reactor (aguas arriba de la dirección de circulación de fluidos, que representa el 40 % del volumen catalítico total y del complemento del catalizador F aguas abajo.

El segundo consiste en el catalizador D en la parte superior del reactor (aguas arriba de la dirección de circulación de fluidos, que representa el 40 % del volumen catalítico total y del catalizador adicional G aguas abajo.

El tercero consiste en el catalizador E en la parte superior del reactor (aguas arriba de la dirección de circulación de fluidos), que representa el 40 % del volumen catalítico total y del catalizador H adicional aguas abajo.

Para los tres sistemas catalíticos, los rendimientos observados después de 300 horas son los siguientes:

Tabla 4: Rendimiento y HDM obtenidos

Catalizadores	HDS (% peso)	HDM (% peso)
Catalizador C + Catalizador F (40/60)	88	83
Catalizador D + Catalizador G 40/60	82	79
Catalizador E + Catalizador H (40/60)	81	76

La tasa de HDS se define de la siguiente manera:

25

$$\text{HDS (\% en peso)} = (\% \text{ en peso } S)_{\text{carga}} - (\% \text{ en peso } S)_{\text{receta}} / (\% \text{ en peso } S)_{\text{carga}} \times 100$$

La tasa de HDM se define de la siguiente manera:

ES 2 819 254 T3

$$\text{HDM (\% en peso)} = ((\text{ppm en peso Ni+V})_{\text{carga}} - (\text{ppm en peso Ni+V})_{\text{receta}}) / (\text{ppm en peso Ni+V})_{\text{carga}} \times 100$$

- 5 Por tanto, parece que una combinación de catalizadores de la presente invención conduce a una mejor actividad de HDS, pero también a una mejor actividad de HDM que los catalizadores comparativos resultantes de la técnica anterior que, sin embargo, tienen el mismo contenido de molibdeno. En efecto, las tasas de conversión de HDS y HDM son mejores usando las formulaciones catalíticas de la presente invención que con una unión NiMo en la sección HDM y CoMo en la sección HDS, conteniendo los catalizadores el mismo contenido de molibdeno en ambas situaciones.
- 10 Por otra parte, la invención permite obtener actividades HDM y HDS tan elevadas como con catalizadores del estado de la técnica, pero minimizando el contenido de molibdeno. Por tanto, un experto en la materia podrá utilizar catalizadores menos cargados de metales y, por tanto, menos costosos.

REIVINDICACIONES

1. Sistema catalítico que comprende al menos dos catalizadores en los que

- 5 - el primer catalizador comprende
 - un contenido de metal o metales del grupo VIB comprendido entre el 2 y el 9 % en peso de trióxido del metal o metales del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, y
 - al menos dos metales del grupo VIII, uno de los cuales es el promotor mayoritario denominado VIII-1 y el otro se denomina copromotor VIII-2, la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, está comprendida entre el 0,3 y el 2 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador y
 10 - el segundo catalizador comprende
 - un contenido de metal o metales del grupo VIB estrictamente superior al 9 e inferior al 17 % en peso de trióxido del metal o metales del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, y
 - al menos dos metales del grupo VIII, uno de los cuales es el promotor mayoritario denominado VIII-1 y el otro se denomina copromotor VIII-2, la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, es estrictamente superior al 2 e inferior al 5 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador,

en dichos primer y segundo catalizadores, el metal del grupo VIB es molibdeno y los metales del grupo VIII son níquel y cobalto,

20 en dichos primer y segundo catalizadores, estando presentes los elementos del grupo VIII en las proporciones definidas por la relación atómica $[VIII-1/(VIII-1+VIII-2)]$, estando comprendida dicha relación atómica entre 0,5 y 0,85, siendo dicha relación atómica idéntica para dicho primer y segundo catalizadores,
 en dichos primer y segundo catalizadores las cantidades respectivas de metal o metales del grupo VIB y de metales del grupo VIII son tales que la relación atómica de metales del grupo VIII a metal o metales del grupo VIB (VIII/VIB)
 25 está comprendida entre 0,3:1 y 0,7:1, siendo dicha relación atómica idéntica para dichos primer y segundo catalizadores.

2. Sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que dichos primer y segundo catalizadores contienen al menos un elemento dopante seleccionado entre fósforo y boro.

30 3. Sistema catalítico según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el volumen macroporoso de dicho primer catalizador es superior al 5 % del volumen total de poros (TPV).

35 4. Sistema catalítico según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el volumen macroporoso de dicho segundo catalizador es inferior al 10 % del volumen total de poros (VPT).

5. Procedimiento de hidrotreamiento de cargas hidrocarbonadas pesadas que comprende al menos una etapa de hidrodeshmetalización y al menos una etapa de hidrodeshsulfuración, y que utiliza un sistema catalítico que comprende al menos dos catalizadores en los que

- 40 - el primer catalizador comprende
 - un contenido de metal o metales del grupo VIB comprendido entre el 2 y el 9 % en peso de trióxido del metal o metales del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, y
 - al menos dos metales del grupo VIII, uno de los cuales es el promotor mayoritario denominado VIII-1 y el otro se denomina copromotor VIII-2, la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, está comprendida entre el 0,3 y el 2 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador y
 45 - el segundo catalizador comprende
 - un contenido de metal o metales del grupo VIB estrictamente superior al 9 e inferior al 17 % en peso de trióxido del metal o metales del grupo VIB con respecto a la masa total del catalizador, y
 50 - al menos dos metales del grupo VIII, uno de los cuales es el promotor mayoritario denominado VIII-1 y el otro se denomina copromotor VIII-2, la suma de los contenidos de metales del grupo VIII, es estrictamente superior al 2 e inferior al 5 % en peso del óxido de los metales del grupo VIII con respecto a la masa total del catalizador,

en dichos primer y segundo catalizadores, el metal del grupo VIB es molibdeno y los metales del grupo VIII son níquel y cobalto,

55 en dichos primer y segundo catalizadores, estando presentes los elementos del grupo VIII en las proporciones definidas por la relación atómica $[VIII-1/(VIII-1+VIII-2)]$, estando comprendida dicha relación atómica entre 0,5 y 0,85, siendo dicha relación atómica idéntica para dicho primer y segundo catalizadores,
 en dichos primer y segundo catalizadores las cantidades respectivas de metal o metales del grupo VIB y de metales del grupo VIII son tales que la relación atómica de metales del grupo VIII a metal o metales del grupo VIB (VIII/VIB)
 60 está comprendida entre 0,3:1 y 0,7:1, siendo dicha relación atómica idéntica para dichos primer y segundo catalizadores.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dichos primer y segundo catalizadores contienen al menos un elemento dopante seleccionado entre fósforo y boro.

65

7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, en el que el volumen macroporoso de dicho catalizador para su uso en una sección de HDM es superior al 5 % del volumen total de poros (VPT).
- 5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el volumen macroporoso de dicho catalizador destinado a ser utilizado en una sección HDS es inferior al 10 % del volumen total de poros (VPT).
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que las cargas tienen más del 1 % en peso de moléculas con un punto de ebullición superior a 500 °C, un contenido de metales Ni+V superior a 1 ppm en peso y un contenido de asfaltenos, precipitado en heptano, superior al 0,05 % en peso.
- 10 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que las cargas pesadas se mezclan con carbón en forma de polvo, estas cargas pueden ser subproductos resultantes de la conversión del carbón y mezcladas de nuevo con carbón fresco.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10, en el que dicho procedimiento se implementa en un lecho fijo, a una temperatura comprendida entre 320 °C y 450 °C, bajo una presión parcial en hidrógeno comprendida entre 3 MPa y 30 MPa, a una velocidad espacial de entre 0,05 y 5 volúmenes de carga por volumen de catalizador por hora, y con una relación de hidrógeno gaseoso a carga líquida de hidrocarburos comprendida entre 200 y 5000 metros cúbicos normales por metros cúbicos.
- 20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10, en el que dicho procedimiento se implementa en un lecho burbujeante, a una temperatura comprendida entre 320 y 450 °C, bajo una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 3 MPa y 30 MPa, a una velocidad espacial de entre 0,1 y 10 volúmenes de carga por volumen de catalizador por hora, y con una relación de hidrógeno gaseoso a carga líquida de hidrocarburos comprendida entre 100 y 3000 metros cúbicos normales por metros cúbicos.
- 25