



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 494**

51 Int. Cl.:  
**C10G 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01993659 .0**

96 Fecha de presentación : **06.11.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1334167**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

54 Título: **Procedimiento de hidrotreatmento de una mezcla de compuestos hidrocarbonados, rica en olefinas y en compuestos aromáticos.**

30 Prioridad: **07.11.2000 EP 00203887**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.08.2011**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **Olivier, Catherine;  
Vermeiren, Walter y  
Dath, Jean-Pierre**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 494 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrotratamiento de una mezcla de compuestos hidrocarbonados, rica en olefinas y en compuestos aromáticos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento de una mezcla de compuestos hidrocarbonados que comprende entre cuatro y ocho átomos de carbono, rica en olefinas y en compuestos nanoaromáticos. La invención se refiere más en particular al hidrotratamiento de los cortes resultantes de la destilación de petróleos crudos, el craqueo a vapor, el reformado catalítico, el craqueo catalítico, la coquización o todos los procedimientos que producen tales cortes y los cortes procedentes del tratamiento de la hulla como las naftas de hulla.

10 Se conoce bien el hidrotratamiento de todos los cortes procedentes de la destilación de los petróleos crudos en presencia de hidrógeno y de un catalizador constituido por metales de transición soportados en óxidos refractarios. Es mucho menos evidente hidrotratar en estas condiciones mezclas hidrocarbonadas que contienen fuertes cantidades de olefinas de compuestos de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> y que contienen fuertes proporciones de compuestos nanoaromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. A lo largo del hidrotratamiento, se da una hidrogenación total o parcial de las olefinas y de las diolefinas y una oligomerización de los compuestos nanoaromáticos que forman compuestos en C<sub>12</sub> y más. Ahora bien, cuando la carga hidrogenada y desulfurada experimenta posteriormente el tratamiento clásico de destilación extractiva por disolvente con el fin de extraer los compuestos nanoaromáticos contenidos, algunos oligómeros presentes, formados durante el hidrotratamiento no se pueden eliminar del disolvente ya que su punto de ebullición es demasiado próximo al del disolvente. En consecuencia, estos oligómeros se acumulan en el disolvente de extracción y se hace periódicamente necesario detener la destilación para cambiar el disolvente con el fin de depurarlo.

El coste de esta operación no es irrelevante ya que comprende el coste de depuración del disolvente, el eventual coste de compra del nuevo disolvente limpio, el coste operativo unido a la interrupción de la unidad para cambiar de disolvente y el coste correspondiente a la pérdida de compuestos nanoaromáticos que no se pueden vender. Estos problemas de hidrogenación selectiva de los compuestos olefínicos en presencia de fuertes cantidades de compuestos aromáticos se han resuelto en la patente francesa 2.376.100. Esta patente propone pretratar el catalizador soportado constituido por al menos un metal noble sobre alumina, como rutenio, rodio, platino y/o paladio por una corriente de amoniaco gaseoso en el reactor durante la propia hidrogenación. Tal tratamiento presenta el inconveniente principal de tener que pretratar el catalizador in situ en una atmósfera controlada de amoniaco solo o en mezcla con otro gas inerte tal como nitrógeno, por lo tanto a presión. Tal situación es poco apreciada en medio industrial ya que impone necesidades de seguridad. Además, por esta vía, es difícil controlar la cantidad de amoniaco puesto en contacto con el catalizador: una cantidad demasiado importante de amoniaco conduce a una desactivación del catalizador incluso para las reacciones esperadas.

En la patente US.3.859.204, se aprende que se pueden desulfurar los aceites asfálticos procedentes de los tratamientos de las arenas bituminosas, el alquitrán o el carbón en presencia de hidrógeno y un catalizador que comprende níquel, cobalto, y/o molibdeno, tomados en combinación de dos o de tres en un soporte de alumina. Como para la patente anterior, el catalizador se pretrata con amoniaco in situ en el reactor y se sugiere introducir en el flujo de hidrógeno entrante de los compuestos anilina, pirrol, pirideno o aminas. Además de los problemas ligados al envasado del catalizador, se añaden los problemas ligados a la introducción de compuestos líquidos en el flujo gaseoso a presión elevada.

El refinador se enfrenta a una doble necesidad, ligada por una parte a la inyección del líquido en un flujo gaseoso de alta presión (necesidad tecnológica de dimensionamiento de la bomba de carga y de diseño de los sistemas de seguridad para evitar especialmente el retorno de hidrógeno en caso de parada de la bomba) y por otra parte a su dispersión mediante un difusor apropiado teniendo en cuenta presiones aplicadas en el procedimiento.

45 La presente solicitud apunta entonces a un procedimiento que no necesita ni pretratamiento del catalizador, ni introducción de los compuestos nitrogenados gaseosos o líquidos en el gas de hidrogenación. La solicitud apunta a un procedimiento sencillo que se puede aplicar fácilmente sea cual sea la unidad de hidrotratamiento, que no necesita inversiones muy costosas en material, con un catalizador porco oneroso comparado con los catalizadores que contienen metales nobles tales como el platino y el paladio, que se puede adaptar a las cargas cuya composición puede variar en concentración en olefinas y en compuestos monoaromáticos y que permite una buena desulfuración de la carga.

Por olefina, se entiende en el presente documento, los compuestos monoolefínicos y diolefínicos generalmente presentes en las cargas enviadas para hidrotratamiento. El objeto de la solicitud se define en la redacción de la reivindicación independiente 1. Las reivindicaciones 2-11 contienen aspectos opcionales del objeto de la solicitud.

55 La presente invención tiene entonces por objeto un procedimiento de hidrotratamiento de una mezcla de

compuestos hidrocarbonados de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, rica en olefinas y en compuestos monoaromáticos, por hidrogenación en presencia de un catalizador sólido caracterizado porque se introduce un precursor de amoniaco en la carga de compuestos hidrocarbonados y porque el catalizador comprende al menos un metal de transición con la excepción de los metales denominados nobles soportados en al menos un óxido refractario.

- 5 Se entiende por metal de transición cualquier metal de transición con excepción de los metales denominados nobles, especialmente el platino y el paladio.

Una de las ventajas del procedimiento está ligada a la introducción de un precursor de amoniaco en la carga que permite liberar durante la reacción, amoniaco gaseoso que está presente durante la reacción de hidrogenación selectiva de las olefinas y que se puede recuperar y reciclar con el hidrógeno inutilizado. Entre las otras ventajas ligadas a la invención, este procedimiento permite controlar con precisión la cantidad de amoniaco librado durante la reacción de hidrot ratamiento. Asimismo, permite limitar las reacciones no deseadas de oligomerización a la vez que mantener una excelente actividad del catalizador para las reacciones deseadas de hidrogenación selectiva de las olefinas y de desulfuración de la carga.

10 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el solicitante ha constatado que por una parte, la oligomerización de los compuestos aromáticos resulta de la presencia de sitios ácidos en el catalizador, siendo forzosamente estos sitios ácidos variables. Por otra parte, la eficacia de la reacción de hidrot ratamiento depende de la electrodeficiencia del soporte catalítico que está ella misma correlacionada con su acidez.

15 Por lo tanto, es preciso bloquear selectivamente los sitios responsables de las reacciones de oligomerización de los compuestos aromáticos, sitios cuya fuerza ácida es tal que permanecen saturados de amoniaco en las condiciones retenidas de temperaturas y presión para la reacción de hidrot ratamiento en el marco de la presente invención. A pesar de todo, en estas condiciones, quedan suficientemente sitios electrodeficientes para mantener una buena actividad del procedimiento de hidrot ratamiento.

De manera más precisa, en el marco de la presente invención, se inyectan a lo sumo 1.000 ppm en peso de equivalente molar nitrógeno de precursor de amoniaco en la carga.

- 25 Para una eficacia óptima del procedimiento según la invención, se inyectará de 5 a 1.000 ppm en peso de equivalente molar nitrógeno de precursor de nitrógeno, y preferiblemente de 10 a 200 ppm.

Para la aplicación del procedimiento, los precursores de amoniaco se eligen entre los compuestos nitrogenados susceptibles de liberar amoniaco gaseoso en las condiciones del hidrot ratamiento. Estos precursores de amoniaco se deben descomponer antes de su llegada al catalizador para de este modo liberar el amoniaco lo más próximo posible del catalizador y para esto presentar una temperatura de descomposición inferior a la temperatura de reacción en el reactor.

En una realización preferida de la invención, la temperatura de descomposición de los precursores de amoniaco es inferior a 300°C, y preferiblemente inferior a 180°C.

35 En la invención, el precursor de amoniaco se elige entre aminas lineales y ramificadas, poliaminas, iminas y urea y sus derivados. Las aminas y las poliaminas se eligen en el grupo constituido por mono, di y trialkilaminas que comprenden entre 1 y 10 átomos de carbono por grupo alquilo, siendo los grupos alquilo lineales o cíclicos, y comprendiendo las polialquilaminas de 1 a 5 átomos de nitrógeno, comprendiendo cada grupo alquilado de 1 a 6 átomos de carbono en forma lineal o ramificada. Las aminas y las poliaminas preferidas se eligen entre metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, metilenediamina, etilenediamina, propilenediamina, butilenediamina, dimileno triamina, dietileno triamina, dipropileno triamina, trietileno tetramina, tripropileno tetramina, tetrahetileno pentamina y tetrapropileno pentamina, prefiriéndose ciclohexilamina, trietilamina y etilenediamina.

45 El catalizador necesario para el procedimiento según la invención está constituido por al menos un metal elegido en el grupo constituido por níquel, cobalto, molibdeno, vanadio y tungsteno; prefiriéndose níquel solo y las combinaciones níquel/molibdeno, cobalto/molibdeno y níquel/tungsteno. Este o estos metales son soportados en al menos un óxido refractario elegido entre alumina, sílice, silicoaluminas, aluminofosfatos, circonia, magnesia y óxidos de titanio, rutilo y anatasa, presentándose estos óxidos en forma amorfa o cristalina.

50 Para una eficacia óptima de la reacción de hidrot ratamiento, se operará a una temperatura comprendida entre 50 y 400°C, bajo una presión comprendida entre 10<sup>6</sup> Pa y 10<sup>7</sup> Pa, de preferencia entre 3x10<sup>6</sup> Pa y 6x10<sup>7</sup> Pa, y una variante de wh de 0,5 a 10h<sup>-1</sup>.

En una realización preferida del procedimiento de hidrot ratamiento, el amoniaco gaseoso formado excedentario se puede reciclar en el gas de reciclado rico en hidrógeno. Esto presenta la ventaja de limitar la cantidad de precursor

de amoníaco inyectada en la carga.

Este procedimiento de hidrotratamiento está particularmente adaptado al hidrotratamiento de los cortes petroleros en C<sub>6</sub> de refinado, especialmente los cortes en C<sub>6</sub> procedentes del reformado y las naftas catalíticas procedentes del craqueo catalítico.

5 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención sin querer limitar el alcance.

**Ejemplo I**

El presente ejemplo describe las condiciones en las cuales la invención se realiza presentando la ganancia aportada por la introducción de precursor de amoníaco en una carga industrial a hidrotratar para diferentes precursores de amoníaco y para diferentes concentraciones de los mismos.

10 La carga a hidrotratar es una mezcla al 21% en peso de un corte C<sub>6</sub> de reformado y al 79% en peso de un corte C<sub>6</sub> de nafta de pirolisis. Esta contiene:

- el 57% en peso de benceno,
- el 12% en peso de olefinas,
- 12 ppm en peso de azufre total.

15 El contenido en benceno se ha medido aplicando el procedimiento UOP744-86 referenciado en el "Laboratory test methods for petroleum and its products" publicado por UOP Process Division, (UOP Inc. 20 UOP Plaza-Alonguin Mt Prospect Roads. Des Plaines.Illinois 60016).

El contenido en olefinas lo determina la medición del número de bromo aplicando la norma ASTM D1159, y el contenido en azufre mediante el procedimiento ASTM D2622.

20 Se han utilizado tres precursores de amoníaco en una unidad piloto de hidrotratamiento para 100 ml de catalizador a una temperatura de 200°C, una presión de 26,5x10<sup>5</sup> Pa, funcionando con una relación H<sub>2</sub>/hidrocarburos de 230NI/l, siendo la wh de la carga de 1,6h<sup>-1</sup>.

Estos precursores son trietilamina o TEA, ciclohexilamiona o CHA y etilendiamina o EDA.

25 La eficacia para cada uno de los ensayos efectuados se aprecia respecto de la disminución del número de compuestos en C<sub>12</sub> formados, respecto de la disminución del número de bromo y de la disminución del contenido en azufre. Los resultados se ofrecen en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Naturaleza del precursor	Equivalente N (ppm peso)	Contenido en C <sub>12</sub> (ppm peso)	Índice de bromo* (mgBr <sub>2</sub> /100g)	Azufre (ppm peso)	Azufre** (ppm peso)
Ninguno	0	215	8	<0,5	<0,5
TEA	25	11	76	0,5	<0,5
	100	12	657	<0,5	<0,5
	200	13	758	1	<0,5
CHA	10	5	14	<0,5	<0,5
EDA	25	1	63	<0,5	<0,5
	30	1	99	0,5	<0,5

\*Índice de bromo = 10<sup>-3</sup> x número de bromo

\*\* determinado por la norma ASTM D5762

30 Los resultados obtenidos indican que la inyección de EDA, TEA o CHA como precursores de amoníaco en la carga que entra en una unidad de hidrotratamiento permite especialmente disminuir la formación de compuestos en C<sub>12</sub>. Se puede constatar fácilmente que es posible optimizar la cantidad de amina a añadir a la carga con el fin de

satisfacer simultáneamente las especificaciones en índice de bromo, ligado a la concentración de olefinas, y a la concentración de azufre. Se observará que las aminas se descomponen totalmente durante la reacción ya que el contenido de nitrógeno es inferior a 0,5 ppm en peso.

### Ejemplo II

- 5 El presente ejemplo apunta a subrayar la eficacia del procedimiento, sean cuales sean las concentraciones relativas de la carga en olefinas y en compuestos monoaromáticos.

En este sentido, se han ensayado dos cargas industriales cuya composición se ofrece a continuación según el procedimiento descrito en el ejemplo I pero a temperaturas de reacción diferentes. Su composición se da en la siguiente tabla II.

- 10 Tabla II

Carga	Naturaleza	T°C	Número de bromo (gBr <sub>2</sub> /100g)	Benceno (% peso)	Azufre (ppm peso)
1	Corte C <sub>6</sub> nafta de pirolisis	240	30	85	60
2	21%(1) + 79% (2)	200	7	57	12

En el ejemplo, se utiliza la ciclohexilamina o CHA como precursor de amoniaco.

Los resultados obtenidos con y sin el precursor de amoniaco para cada una de estas cargas se dan en la siguiente tabla III.

- 15 Tabla III

Carga	CHA (equivalente molar N en ppm peso)	Producción de C <sub>12</sub> (ppm peso)	Índice de bromo (gBr <sub>2</sub> /100g)	Azufre (ppm peso)	Nitrógeno (ppm peso)
1	0	489	78	<0,5	<0,5
	40	8	83	<0,5	<0,5
2	0	276	11,5	<0,5	<0,5
	10	4,5	14	<0,5	<0,5

Se constata según esta tabla que el añadido del precursor de nitrógeno permite, sea cual sea la naturaleza de la carga, disminuir la formación de compuestos en C<sub>12</sub> por oligomerización, a la vez que mantener las características requeridas del producto final esperado, incluido de nitrógeno, descomponiéndose totalmente el precursor.

- 20

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrotratamiento de una mezcla de compuestos hidrocarbonados de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, rica en olefinas y en compuestos monoaromáticos, por hidrogenación en presencia de un catalizador sólido **caracterizado porque** se introduce un precursor de amoníaco en la carga de compuestos hidrocarbonados y porque el catalizador comprende al menos un metal de transición soportado en al menos un óxido refractario y porque este precursor de amoníaco se elige entre los compuestos nitrogenados susceptibles de liberar amoníaco gaseoso en las condiciones del hidrotratamiento, siendo el metal de transición cualquier metal de transición con excepción de los metales denominados nobles y el precursor de amoníaco se elige entre las aminas lineales y ramificadas, poliaminas, iminas y urea y sus derivados.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** se inyectan a lo sumo 1.000 ppm equivalente molar nitrógeno de precursor de amoníaco en los compuestos hidrocarbonados.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2 **caracterizado porque** se inyectan de 5 a 1.000 ppm equivalente molar nitrógeno de precursor de nitrógeno, y de preferencia de 10 a 200 ppm.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3 **caracterizado porque** el precursor de amoníaco tiene una temperatura de descomposición inferior a 300°C, y de preferencia inferior a 180°C.
- 15 5.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las aminas y las poliaminas se eligen en el grupo que consiste en mono, di y trialquilaminas que comprenden entre 1 y 10 átomos de carbono por grupo alquilo, siendo los grupos alquilo lineales o cíclicos, y comprendiendo las polialquilaminas de 1 a 5 átomos de nitrógeno, comprendiendo cada grupo alquilado de 1 a 6 átomos de carbono en forma lineal o ramificada.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5 **caracterizado porque** las alquilaminas y las polialquilaminas se eligen en entre metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, heptilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, metilenediamina, etilenediamina, propilenediamina, butilenediamina, dimetilenotriamina, dietilenotriamina, dipropilenediamina, trietilenotetramina, tripropilenediamina, tetraetilenopentamina y tetrapropilenediamina, prefiriéndose ciclohexilamina, trietilamina y etilenediamina.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 a 6, **caracterizado porque** la reacción de hidrotratamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 400°C, una presión comprendida entre 10<sup>6</sup> Pa y 10<sup>7</sup> Pa, de preferencia entre 3 x 10<sup>6</sup> Pa y 6 x 10<sup>6</sup>, y una vvh variante de 0,5 y 10h<sup>-1</sup>.
- 30 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7 **caracterizado porque** el óxido refractario que forma el soporte en el catalizador se elige entre alumina, sílice, circonia, silicoaluminas, aluminofosfatos, circonia, magnesia y óxidos de titanio, rutilo y anatasa, en forma amorfa o cristalina.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado porque** en el catalizador, los metales de transición se eligen entre níquel, cobalto, molibdeno, vanadio y tungsteno tomados solos o mezclados, prefiriéndose el níquel solo y las combinaciones de níquel/molibdeno, cobalto/molibdeno y níquel/tungsteno.
- 35 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado porque** el amoníaco gaseoso formado excedentario se recicla en el gas de reciclado rico en hidrógeno.
- 11.- Aplicación del procedimiento definido por las reivindicaciones 1 a 10 al hidrotratamiento de los cortes C<sub>6</sub> procedentes del reformado catalítico y del craqueo a vapor.

40