

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 785**

51 Int. Cl.:
C10G 45/32 (2006.01)
C10G 69/00 (2006.01)
C10G 45/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04290069 .6**
96 Fecha de presentación: **09.01.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1445299**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

54 Título: **Procedimiento de obtención de una carga apta para una unidad de eterificación**

30 Prioridad:
22.01.2003 FR 0300693

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2012

73 Titular/es:
**INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON, CÉDEX, FR**

72 Inventor/es:
**Picard, Florent;
Forestiere, Alain;
Magne-Drisch, Julia y
Marchal-George, Nathalie**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 381 785 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 obtención de una carga apta para una unidad de eterificación.

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una fracción hidrocarbonada que se puede utilizar como carga de una unidad de eterificación, y que contiene una cantidad reducida de compuestos diénicos, nitrogenados y azufrados, a partir de una carga inicial de hidrocarburos.

10 De manera más particular, la presente invención encuentra su aplicación en el tratamiento de gasolinas para la obtención de una fracción que comprende unas olefinas que contienen entre 4 y 6 átomos de carbono, y que presentan un contenido reducido de compuestos diénicos, nitrilos, nitrogenados y azufrados, esta fracción pudiendo servir a continuación para alimentar unas unidades de eterificación, por ejemplo para producir metil tercio butil éteres (MTBE), etil tercio butil éteres (ETBE), tercio amil metil éter (TAME) o tercio amil etil éter (TAEE).

15 Se sabe que la actividad de los catalizadores ácidos que se utilizan de manera general en las unidades de eterificación se puede ver muy reducida a causa de la presencia en la fracción que hay que tratar de compuestos no deseados. Entre estos compuestos, las diolefinas (dienos) pueden ser la fuente de depósito de polímero en el catalizador, y los nitrilos implican una desactivación progresiva del catalizador. Por otra parte, algunos compuestos como los sulfuros ligeros y las aminas presentan una cierta basicidad y también pueden degradar de manera progresiva la actividad de los catalizadores ácidos.

Los inconvenientes ligados a estos contaminantes se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 96/00714.

20 Se han propuesto numerosos estudios que pretenden eliminar estos compuestos de la fracción utilizada como carga en las unidades de eterificación. La mayor parte preconizan un lavado con disolvente, en la mayor parte de los casos con agua para eliminar, al menos de manera parcial, los nitrilos. Sin embargo, la relativamente baja solubilidad de algunos nitrilos, como el propionitrilo, en los disolventes polares precisa de unas cantidades importantes de disolvente que luego deberán retirarse, estos procedimientos generando por esta razón un sobre coste nada despreciable.

Se han propuesto diferentes procedimientos para facilitar la eliminación de los contaminantes. A título de ejemplo, se pueden citar:

30 – la patente US 5 569 790 que da a conocer un procedimiento que pretende eliminar las trazas de acetona, de acetonitrilos o de propionitrilos en una fracción de hidrocarburos que contiene entre 4 y 6 átomos de carbono. Los nitrilos se eliminan finalmente mediante el lavado con agua. El agua usada se regenera antes de reciclarla en el procedimiento.

– la patente US 5 675 043 que propone un procedimiento para eliminar los compuestos nitrogenados de tipo nitrilos de una fracción de hidrocarburos mediante la extracción por medio de un disolvente de tipo glicol.

35 Estos dos procedimientos presentan, no obstante, el inconveniente de que generan una solución polar que contiene los compuestos nitrogenados extraídos de la fracción de hidrocarburo. Se debe retirar esta solución polar y regenerarla para reciclarla en el procedimiento, lo que implica una mayor complejidad de la unidad.

– la patente US 5 300 126 que da a conocer un procedimiento de eliminación de las diolefinas, las fracciones C4/C5 se ponen en contacto con un dienófilo, como el anhídrido maleico. Los compuestos nitrogenados básicos y las diolefinas se extraen después de que hayan reaccionado con el anhídrido maleico.

40 La solicitud de patente WO 96/00714 propone un procedimiento destinado a reducir el contenido en contaminantes presentes en las cargas para unidades de eterificación, mediante la hidrogenación selectiva. Los contaminantes que se eliminan mediante este procedimiento son los nitrilos y las diolefinas. Las diolefinas se hidrogenan en una primera etapa en olefinas, a continuación los nitrilos se hidrogenan en aminas. El catalizador que se utiliza en esta etapa es un catalizador que contiene cobalto. Al ser las aminas unos compuestos básicos, a continuación estos se extraen con facilidad mediante el lavado con agua. Este procedimiento también precisa, por lo tanto, la realización de una etapa de lavado para eliminar los compuestos nitrogenados en forma de aminas y presenta, por lo tanto, el inconveniente ya mencionado de tener que volver a tratar las soluciones de lavado. La patente US 6 469 223 describe un procedimiento para la hidrogenación selectiva de dienos en una carga de hidrocarburos.

50 La presente invención propone un medio económico y sencillo de llevar a cabo para eliminar, al menos de manera parcial, los dienos, los compuestos nitrogenados de tipo nitrilo y los compuestos azufrados ligeros presentes en la gasolina inicial. El procedimiento que se realiza de acuerdo con la invención comprende al menos dos etapas: una primera etapa de hidrogenación selectiva del conjunto de la carga de hidrocarburos inicial y una segunda etapa de fraccionamiento de dicha carga hidrogenada.

5 Durante dicha hidrogenación el solicitante ha comprobado que, en las condiciones indicadas, no solo los dienos se transforman en olefinas sin que estas se hidrogenen de forma sustancial, sino que, de manera sorprendente e inesperada, una cantidad sustancial e incluso la totalidad de los compuestos nitrogenados de tipo nitrilos se transforman en compuestos nitrogenados más pesados, del mismo modo que una parte e incluso la totalidad de los compuestos azufrados ligeros se transforma en compuestos azufrados más pesados.

De acuerdo con la invención, de este modo es posible en una etapa posterior de fraccionamiento concentrar mediante una simple destilación los compuestos nitrogenados y azufrados en las fracciones más pesadas resultantes de dicho fraccionamiento.

10 De manera más precisa, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de una fracción hidrocarbonada que se puede utilizar como carga de una unidad de eterificación y que contiene una cantidad reducida de compuestos diénicos, nitrogenados y azufrados, a partir de una carga inicial de hidrocarburos que contiene una mezcla de olefinas, de dienos, de nitrilos, así como de compuestos azufrados, dicho procedimiento comprendiendo al menos las siguientes etapas sucesivas:

- 15 a) una hidrogenación selectiva de dicha carga inicial de hidrocarburos, en presencia de un catalizador del grupo VIII de la tabla periódica;
- b) un fraccionamiento mediante destilación de los efluentes resultantes de la etapa a), en unas condiciones que permiten obtener al menos dos fracciones de las cuales:
- 20 – la fracción hidrocarbonada presentando un punto de ebullición superior que es inferior a 60 °C y conteniendo una cantidad reducida de compuestos diénicos, nitrogenados y azufrados; y
- una fracción pesada conteniendo los hidrocarburos pesados y la mayor parte de los compuestos nitrogenados y azufrados resultantes de la hidrogenación de la etapa a).

La invención se entenderá mejor tras la lectura del modo preferente de realización de la invención que viene a continuación, que se da a título estrictamente ilustrativo y en modo alguno excluyente.

25 De acuerdo con este modo de realización, se realizan las siguientes etapas:

1º) Hidrogenación selectiva (etapa a)

30 Esta etapa está destinada a eliminar al menos de manera parcial las diolefinas presentes en la carga inicial de hidrocarburos, por ejemplo, de manera preferente, una fracción de gasolina. Las diolefinas son unos precursores de gomas que polimerizan dentro de los reactores de eterificación y limitan el tiempo de vida útil de estos, así como los compuestos nitrogenados de tipo nitrilos (cuya fórmula se da a continuación). En efecto, el solicitante ha comprobado que en las condiciones experimentales que se exponen en la siguiente descripción, dichos nitrilos se transforman en compuestos nitrogenados pesados que responden de forma positiva a la determinación de nitrógeno básico.

Compuestos de tipo nitritos: $R-C \equiv N$, donde R contiene entre 1 y 6 átomos de carbono.

35 Esta etapa también permite transformar los compuestos azufrados ligeros como los mercaptanos, los sulfuros y el CS₂ cuya temperatura de ebullición es, por lo general, inferior a la del tiofeno, en compuestos azufrados más pesados cuya temperatura de ebullición es superior a la del tiofeno.

40 Dicha etapa de hidrogenación selectiva tiene lugar de manera general en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica, de preferencia seleccionado dentro del grupo formado por el platino, el paladio y el níquel, y un soporte. Sin salirse del marco de la invención, el cobalto también se podrá seleccionar de dicho grupo. Se empleará por ejemplo un catalizador que contiene entre un 1 y un 20 % en peso de níquel depositado sobre un soporte inerte, como por ejemplo alúmina, sílice, sílice-alúmina, un aluminato de níquel o un soporte que contenga al menos un 50 % de alúmina. Se puede asociar a este metal del grupo VIII otro metal del grupo VIB de la tabla periódica para formar un catalizador bimetálico, como por ejemplo el molibdeno o el tungsteno.

45 Este metal del grupo VIB se deposita de manera preferente en una cantidad de entre un 1 % en peso y un 20 % en peso sobre el soporte.

La elección de las condiciones operativas es especialmente importante de acuerdo con la invención. Se operará, de manera general, bajo presión en presencia de una cantidad de hidrógeno con un ligero exceso con respecto al valor estequiométrico necesario para hidrogenar las diolefinas. El hidrógeno y la carga que hay que tratar se inyectan en corrientes ascendentes o descendentes dentro de un reactor, de preferencia con catalizador de lecho fijo. La temperatura está comprendida, de manera general, entre 50 y 300 °C, y de preferencia entre 80 y 250 °C, y de manera muy preferente entre 120 y 210 °C.

50

Se selecciona la presión suficiente como para mantener más de un 80 %, y de preferencia más de un 95 % en peso

de la gasolina que hay que tratar en su forma líquida dentro del reactor; está comprendida de manera general entre 0,4 y 5 MPa, bornes incluidos, y de preferencia superior a 1 MPa. Una presión ventajosa se encuentra entre 1 y 4 MPa, bornes incluidos.

5 La velocidad espacial es, en estas condiciones, del orden de entre 1 y 12 h⁻¹, de preferencia del orden de entre 2 y 10 h⁻¹.

La carga de hidrocarburos inicial, como una fracción de gasolina, puede contener hasta algunos % en peso de diolefinas. Tras la hidrogenación, el contenido en diolefinas se ve reducido en la mayor parte de los casos a menos de 5.000 ppm, de preferencia menos de 2.500 ppm, e incluso menos de 1.500 ppm.

10 De acuerdo con un modo de realización posible de la invención, la etapa a) tiene lugar dentro de un reactor catalítico de hidrogenación que comprende una zona de reacción catalítica que atraviesa toda la carga y la cantidad de hidrógeno necesaria para realizar las reacciones deseadas.

2º) Separación de los compuestos nitrogenados procedentes de la etapa a) (etapa b))

15 El solicitante ha comprobado de forma sorprendente que todos los compuestos nitrogenados procedentes de la etapa a) de hidrogenación presentaban una temperatura de ebullición superior a 55 °C y podían, en consecuencia, separarse mediante la simple destilación de la fracción que comprende las olefinas que contienen entre 4 y 6 átomos de carbono, y que está destinada a alimentar unas unidades de eterificación.

De este modo, los compuestos nitrogenados procedentes de la etapa a) son unos compuestos con un punto de ebullición superior a los de los hidrocarburos que contienen 5 átomos de carbono. Además estos compuestos responden a la determinación de nitrógeno básico de acuerdo con el método ASTM 4739.

20 La etapa b) consiste en una separación de los compuestos nitrogenados mediante destilación. Los efluentes procedentes de la etapa a) se fraccionan con el fin de producir al menos dos fracciones, una de las cuales es una fracción ligera que contiene la mayor parte de los hidrocarburos y principalmente unas olefinas con 4 o 5 átomos de carbono y exenta de compuestos nitrogenados, y una fracción pesada que concentra los hidrocarburos pesados y los compuestos nitrogenados cargados durante la etapa a). Además de los compuestos nitrogenados, este modo de
25 realización preferente permite, por otra parte, eliminar al menos de manera parcial los compuestos azufrados de dicha fracción ligera.

La cantidad de compuestos nitrogenados de la fracción ligera de la gasolina procedente de la etapa b) contiene por lo general menos de 20 ppm de nitrógeno, de manera preferente menos de 10 ppm de nitrógeno, y de manera más preferente menos de 5 ppm de nitrógeno.

30 El contenido en compuestos azufrados ligeros en la fracción ligera de la gasolina es de manera general inferior a 200 ppm, de manera preferente inferior a 100 ppm, y de manera muy preferente inferior a 50 ppm de azufre.

Para que se entiendan mejor las ventajas ligadas a la presente invención, se dan los siguientes ejemplos con carácter no excluyente.

Ejemplo 1 (comparativo):

35 Una gasolina A procedente de una unidad de craqueo catalítico se destila en una columna de destilación preparatoria en tres fracciones: una gasolina ligera con un punto final de 55 °C, una gasolina intermedia con un punto inicial de 55 °C y un punto final de 140 °C, y una gasolina pesada con un punto inicial de 140 °C. Cada fracción producida de este modo se analiza. Los análisis realizados se detallan a continuación:

Nitrógeno básico: medición del nitrógeno en la forma básica de acuerdo con el método ASTM 4739.

40 Nitrógeno total: medición del nitrógeno total de acuerdo con el método ASTM 4629.

MAV: medición del contenido en diolefinas.

IBr: índice de bromo, medición del contenido en olefinas.

S: medición del contenido en azufre elemental.

45 La tabla 1 reúne las características de la gasolina A, así como de las 3 fracciones que se obtienen mediante destilación.

Tabla 1

	Gasolina A	PI-55	55-140	140+
Densidad	0,716	0,6504	0,7382	0,842
Nitrógeno básico (ppm)	9	1	1	71
Nitrógeno total (ppm)	21	15	13	110
MAV (mg/g)	14	6,5	15,5	30
IBr	101	130	79	48
S (ppm)	780	92	926	2.563
Rendimiento (% en peso)	100	29,59	64,27	6,14

5 La gasolina ligera correspondiente a la fracción PI-55 concentra la mayor parte de las olefinas ligeras (C4 y C5). Esta constituye, por lo tanto, la carga de eterificación. Esta fracción consta de 15 ppm de nitrógeno, de 92 ppm de azufre y de un MAV (maleic acid value) de 6,5 lo que corresponde a cerca de un 0,8 % en peso de diolefinas. Esta gasolina tratada en un catalizador ácido de esterificación implicaría la desactivación prematura de este.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

10 El siguiente ejemplo se realiza de acuerdo con la presente invención. La carga inicial utilizada es similar a la del ejemplo 1.

Tras un primer tratamiento de hidrogenación selectiva en una primera etapa a), la gasolina producida (gasolina B) se destila en tres fracciones (etapa b).

15 La etapa a) se realiza de la siguiente manera: se trata la gasolina A en un reactor de lecho fijo cargado con un catalizador HR845® a base de níquel y molibdeno comercializado por la empresa Axens, en presencia de hidrógeno. La reacción se realiza a 165 °C, a una presión de 20 bares (2 MPa) y a una velocidad espacial de 4 h⁻¹. La relación H₂/carga expresada en litros de hidrógeno por litro de carga es de 6. La gasolina producida de este modo en la etapa a) es la gasolina B cuyas características se muestran en la tabla 2.

La gasolina B se fracciona a continuación mediante destilación en 3 fracciones cuyos puntos de corte son idénticos a las fracciones del ejemplo 1.

20 Las características de la gasolina B y de las tres fracciones finales se agrupan en la tabla 2.

Tabla 2

	Gasolina B	PI -55	55-140	140+
Gr. Esp.	0,7166	0,6518	0,7375	0,8474
Nitrógeno básico, ppm	13	< 1	6	173
Nitrógeno total, ppm	21	< 1	12	230
MAV (mg/g)	0,8	0,2	7	8,1
IBr	98	128,7	93	47
S, ppm	782	< 1	928	2.719
Rendimiento (% en peso)	100	27,4	66,7	5,4

25 Se constata que la fracción PI (punto inicial de la destilación) -55 °C de la gasolina B que concentra las olefinas en C4 y C5 destinadas a alimentar la unidad de eterificación se empobrece considerablemente en diolefinas y se despoja de los compuestos nitrogenados y azufrados. Esta fracción, por lo tanto, se podrá utilizar directamente como

carga de una unidad de eterificación, sin que sea necesario llevar a cabo una etapa complementaria de extracción de los compuestos nitrogenados.

5 Este ejemplo muestra que es posible, de acuerdo con la invención, producir una fracción C4 - C5 pobre en diolefinas y despojada de compuestos nitrogenados sin recurrir a una etapa de eliminación de los compuestos nitrogenados mediante lavado, sino solo a una simple destilación. Del mismo modo, gracias al presente procedimiento, los compuestos azufrados también se han reducido considerablemente e incluso se han eliminado por completo de la fracción PI -55 °C de la gasolina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de una fracción hidrocarbonada apta para utilizarse como carga de una unidad de eterificación y que contiene una cantidad reducida de compuestos diénicos, nitrogenados y azufrados, a partir de una carga inicial de hidrocarburos que contiene una mezcla de olefinas, de dienos, de nitrilos, así como de compuestos azufrados, dicho procedimiento comprendiendo al menos las siguientes etapas sucesivas:
- 5 a) una hidrogenación selectiva de dicha carga inicial de hidrocarburos, en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal del grupo VIII y otro metal del grupo VIB de la tabla periódica;
- b) un fraccionamiento por destilación de los efluentes procedentes de la etapa a), en unas condiciones que permiten obtener al menos dos fracciones de las cuales:
- 10 - esta fracción hidrocarbonada presentando un punto de ebullición superior que es inferior a 60 °C y conteniendo una cantidad reducida de compuestos diénicos, nitrogenados y azufrados; y
- una fracción pesada conteniendo los hidrocarburos pesados y la mayor parte de los compuestos nitrogenados y azufrados procedentes de la hidrogenación de la etapa a).
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el metal del grupo VIII se selecciona dentro del grupo formado por el platino, el paladio y el níquel.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el catalizador contiene entre un 1 % y un 20 % en peso de níquel depositado sobre un soporte inerte.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el metal del grupo VIII es el cobalto.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador contiene entre un 1 % en peso y un 20 % en peso de metal del grupo VIB.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el metal del grupo VIB es el molibdeno o el tungsteno.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que dicho catalizador opera a una presión de entre 0,4 y 5 MPa, a una temperatura de entre 50 y 300 °C, con una velocidad espacial por hora de la carga de entre 1 h^{-1} y 12 h^{-1} .
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que dicha hidrogenación se realiza en presencia de una cantidad de hidrógeno con un ligero exceso con respecto al valor estequiométrico necesario para hidrogenar el conjunto de los dienos presentes en la carga inicial de hidrocarburos.