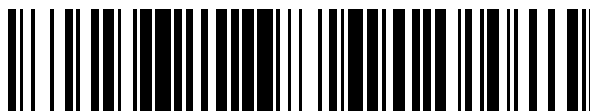


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 681**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/04** (2006.01) **C10G 45/04** (2006.01)  
**B01D 53/75** (2006.01) **C10G 45/10** (2006.01)  
**B01D 53/86** (2006.01) **C10G 69/08** (2006.01)  
**C10G 25/00** (2006.01)  
**B01D 15/00** (2006.01)  
**B01D 53/02** (2006.01)  
**B01J 20/04** (2006.01)  
**B01J 20/08** (2006.01)  
**B01D 53/68** (2006.01)  
**C10G 35/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09738294 .9**  
96 Fecha de presentación: **27.03.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2271730**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54 Título: **Eliminación de los compuestos clorados en las fracciones hidrocarbonadas**

30 Prioridad:  
**25.04.2008 FR 0802345**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.08.2012**

73 Titular/es:  
**IFP Energies Nouvelles**  
**1 & 4, Avenue de Bois-Préau**  
**92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:  
**COSYNS, Jean;**  
**DUCREUX, Olivier;**  
**DEBUISSCHERT, Quentin y**  
**LE PELTIER, Fabienne**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

ES 2 386 681 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

Eliminación de los compuestos clorados en las fracciones hidrocarbonadas

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro en forma de cloruro de hidrógeno y de compuestos organoclorados.

10 Vamos a ilustrar la presente invención en el caso de un procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro en una parte de un efluente de una zona de reformado.

Uno de los objetivos del reformado catalítico es obtener unos hidrocarburos que presenten un índice de octano incrementado. Se establece que el índice de octano de un hidrocarburo es tanto más grande cuanto más ramificado, cíclico e incluso aromático es. De este modo, las reacciones de ciclización y de aromatización de los hidrocarburos se verán favorecidas.

20 De manera habitual, estas reacciones de ciclización y de aromatización de hidrocarburos tienen lugar en presencia de catalizadores heterogéneos bimetálicos clorados. Estos catalizadores clorados son a base de alúmina y comprenden, en la mayoría de los casos, platino y otro metal como, por ejemplo, el estaño, el renio o el iridio. La presencia de cloro en dichos catalizadores es importante ya que, añadido a la alúmina, este garantiza la acidez global del sistema y participa en la redispersión del platino a lo largo del tiempo, permitiendo de este modo estabilizar la actividad catalítica del catalizador.

25 No obstante, la adición de cloro no es una solución sin inconvenientes. En efecto se constata, a lo largo del tiempo, una elución del cloro, en particular en forma de cloruro de hidrógeno. Esta elución se traduce, en primer lugar, en la necesidad constante de recargar el catalizador con cloro. Esto también conduce a la presencia de cloruro de hidrógeno y de otros compuestos clorados en los efluentes gaseosos y líquidos procedentes del reformado catalítico, lo que podrá conducir a un problema de corrosión de la instalación, a un problema de formación de depósitos o de sales a base de cloro o a un problema de contaminación acelerada de los catalizadores situados aguas abajo, por ejemplo los catalizadores de hidrogenación de benceno.

30 El reformado catalítico también produce hidrógeno. En el refinado del petróleo, el hidrógeno es un producto especialmente apreciado, en particular por su utilización en los hidrotratamientos que están cada vez más desarrollados con el objetivo de mejorar la protección del medio ambiente.

40 Al término del reformado catalítico tradicional, que funciona a una presión de alrededor de 2 MPa e incluso superior, los efluentes gaseosos están mayoritariamente compuestos por hidrógeno, por hidrocarburos ligeros como el metano, el etano..., y presentan en general unas trazas de cloruro de hidrógeno y de agua. Es, por lo tanto, importante poder eliminar todas las trazas de cloruro de hidrógeno de estos efluentes, por ejemplo sobre unos sólidos a base de alúmina, y a continuación reciclar y, por lo tanto, utilizar el hidrógeno purificado, todavía en la refinería.

45 Por otra parte, recientemente se han perfeccionado algunos procedimientos regenerativos, o de nueva generación, y se desarrollan cada vez más en la práctica. Estos procedimientos funcionan a una presión cercana a entre 0,3 y 1,5 MPa, e incluso inferior.

50 Al término de un reformado catalítico regenerativo, además del hidrógeno, se han detectado hidrocarburos ligeros, trazas de cloruro de hidrógeno y de agua, trazas de hidrocarburos insaturados como el etileno, el propileno, los butenos, el butadieno... Estos hidrocarburos insaturados, en presencia de cloro y en contacto con adsorbente se transforman al menos de forma parcial en compuestos organoclorados que son unos precursores de oligómeros de masas moleculares elevadas. Estos "aceites verdes" pueden acarrear taponamientos de la instalación. Por consiguiente, se observa una reducción significativa del tiempo de vida útil del adsorbente: en determinados casos, se ha observado una reducción de entre 4 y 5 veces.

55 Este fenómeno también se ha observado en sólidos a base de alúmina específicos para la eliminación del cloro en los efluentes líquidos del reformado catalítico que no eliminan por completo los compuestos organoclorados presentes y que, además, pueden conducir a la formación de compuestos organoclorados en presencia de mono olefinas/diolefinas y de cloruro de hidrógeno.

60 El objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento perfeccionado para la eliminación eficaz de los compuestos clorados y del cloruro de hidrógeno de manera más particular, contenidos en un gas o un líquido. Otro objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento que utiliza una composición que reducirá sustancialmente, e incluso suprimirá, la formación de los oligómeros y, en particular, de los oligómeros clorados denominados "aceites verdes" o "green oils", aguas abajo de los procedimientos de reformado regenerativo o de nueva generación.

Una ventaja de la presente invención es que la supresión de los compuestos clorados permite, en particular, evitar la formación adversa de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , así como los problemas de corrosión ligados al cloro.

5 Otra ventaja de la presente invención es que la supresión de los compuestos clorados permite proteger los catalizadores de las unidades aguas abajo, en particular el catalizador de la unidad de hidrogenación del benceno.

#### Antecedentes de la invención

10 La solicitud de patente EP1053053 describe un procedimiento para eliminar, reducir y/o suprimir los compuestos halogenados contenidos en un gas o un líquido, en el cual se pone en contacto el gas o el líquido con una composición que se obtiene mediante el depósito sobre una alúmina de al menos un compuesto que comprende al menos un elemento seleccionado entre los alcalinos, seguida después del depósito, de una calcinación de la alúmina a una temperatura de al menos 600 °C.

15 La solicitud de patente EP0948995 describe un procedimiento para eliminar los compuestos halogenados contenidos en un gas o un líquido en el cual se pone en contacto el gas o el líquido con una composición que comprende una alúmina y/o una alúmina hidratada y al menos un elemento metálico seleccionado dentro del grupo formado por los metales de los grupos VIII, IB y/o IIB.

20 La patente US6551566 describe un procedimiento de tratamiento de un flujo gaseoso que contiene más de 90 vol.-% de hidrógeno y unos hidrocarburos halogenados como los hidrocarburos clorados que comprenden la hidrodeshalogenación de la carga gaseosa sobre un catalizador soportado de níquel que puede comprender un promotor como el platino o el paladio, así como la eliminación de productos de la reacción catalítica como los ácidos hidrohalogenados sobre un adsorbente como una alúmina impregnada con sodio, potasio o bario.

25

#### Resumen de la invención

30 La invención se refiere a un procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro en forma de cloruro de hidrógeno y de compuestos organoclorados mediante la puesta en contacto en presencia de hidrógeno de al menos una parte del efluente de una zona de reformado, dicha parte del efluente comprendiendo unas olefinas, cloruro de hidrógeno y compuestos organoclorados, en una zona de eliminación que comprende un encadenamiento de dos masas, la 1ª masa siendo una masa que comprende al menos un metal del grupo VIII seleccionado dentro del grupo formado por el platino y el paladio, y depositado sobre un soporte mineral, la 2ª masa siendo un adsorbente de cloruro de hidrógeno, dicho adsorbente siendo una alúmina promovida con un elemento alcalino o un alcalino terroso.

35

#### Descripción detallada de la invención

40 En el texto, el grupo VIII corresponde al grupo VIII de acuerdo con la clasificación CAS, corresponde a los metales de las columnas 8 a 10 de acuerdo con la nueva clasificación IUPAC (CRC Handbook of Chemistry and Physics, editor CRC press, redactor jefe D. R. Lide, 81ª edición, 2000-2001).

En el marco de esta solicitud de patente, el término olefina corresponde a unas mono-olefinas y/o unas diolefinas.

45 La invención se refiere a un procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro en forma de cloruro de hidrógeno y de compuestos organoclorados mediante la puesta en contacto en presencia de hidrógeno de al menos una parte del efluente de una zona de reformado, dicha parte del efluente comprendiendo unas olefinas, cloruro de hidrógeno y compuestos organoclorados, en una zona de eliminación que comprende un encadenamiento de dos masas, la 1ª masa siendo una masa que comprende al menos un metal del grupo VIII seleccionado dentro del grupo formado por el platino y el paladio, y depositado sobre un soporte mineral, la 2ª masa siendo un adsorbente de cloruro de hidrógeno, dicho adsorbente siendo una alúmina promovida con un elemento alcalino o un elemento alcalino-terroso.

50

55 De acuerdo con una variante preferente, al menos una parte del efluente de la zona de reformado circula a través de un separador de gas líquido, dicho separador conduciendo a un flujo de gas rico en hidrógeno (A) y a un efluente líquido (B), dicho efluente líquido enviándose a una zona de estabilización, dicha zona de estabilización conduciendo a, al menos, dos fracciones, una primera fracción ligera (C) y una primera fracción pesada (D), dicha primera fracción pesada enviándose a una columna de fraccionamiento que conduce a la producción de al menos dos fracciones, una segunda fracción ligera (E1) extraída en la parte superior de la columna, opcionalmente una fracción (E2) extraída entre la parte superior de la columna y la alimentación de la columna, cada una de las fracciones (E1) y (E2) pudiendo enviarse a una zona de hidrogenación del benceno, y una segunda fracción pesada (F). La zona de purificación está colocada sobre cualquier flujo que provenga del separador de gas líquido, de la columna de estabilización o de la columna de fraccionamiento.

60

65 De acuerdo con una variante preferente de la invención, la zona de purificación está colocada sobre el flujo de gas rico en hidrógeno (A), sobre el efluente líquido (B) o sobre al menos una de las fracciones (E1) o (E2).

De acuerdo con una variante, se añade hidrógeno durante la puesta en contacto en la zona de eliminación de, al menos, una parte del efluente de una zona de reformado, de producción de aromáticos, de deshidrogenación, de isomerización o de hidrogenación.

5 Las dos masas de la zona de captación se cargan, por lo general, o bien en un mismo reactor, o bien en dos reactores diferentes. En el caso en el que las dos masas se carguen en el mismo reactor, la primera masa es, por lo general, la masa catalítica y la segunda masa es, por lo general, el adsorbente de cloruro de hidrógeno.

10 De acuerdo con una variante, las dos masas están dispuestas en el mismo reactor y la primera masa está, por lo general, dispuesta en la parte superior de la zona de captación. Esta ocupa entonces un volumen que corresponde, por lo general, a entre un 10 y un 60 % del volumen total de dicha zona.

15 De acuerdo con una variante, cuando la segunda masa está saturada, esta se descarga de forma separada desviando al mismo tiempo la carga que hay que tratar hacia un tercer reactor que comprende un adsorbente de cloruro de hidrógeno. Esto permite garantizar la continuidad de la operación.

20 El metal del grupo VIII es el paladio y/o la H es platino. Estos metales se depositan sobre el soporte utilizando los métodos habituales para el experto en la materia, esto es mediante la impregnación de soluciones acuosas de sales solubles de paladio y de platino. Por ejemplo, si el metal del grupo VIII es el paladio, se puede introducir mediante unas técnicas de impregnación de solución acuosa u orgánica de un precursor de paladio. Este precursor puede ser, por ejemplo, un compuesto mineral como el cloruro de paladio, el nitrato de paladio, el paladio tetramina dihidróxido, el cloruro de paladio tetramina o un compuesto organometálico como, por ejemplo, el paladio bis-z-alilo o el paladio bis-acetilacetato. El paladio está depositado, de preferencia, en costra, es decir en la superficie de los granos de catalizador, por ejemplo perlas o extruidos cilíndricos, con una penetración dentro de los granos comprendida en una  
25 capa periférica que no supera, por ejemplo, un 80 % del radio de las perlas o de los cilindros. El espesor de costra está, por lo general, comprendido entre 100 y 700 micrómetros.

30 Después de la introducción de los diferentes elementos, el catalizador se seca, por lo general, a alrededor de 120 °C, y a continuación se calcina a unas temperaturas por lo general comprendidas entre 150 y 700 °C.

El contenido en paladio o platino está, por lo general, comprendido entre un 0,1 y un 1 % en peso, y de preferencia entre un 0,2 y un 0,6 % en peso.

35 El soporte mineral utilizado se puede seleccionar entre la alúmina, la sílice, la sílice alúmina, la sílice magnesia, el óxido de titanio, los silicatos de aluminio del tipo zeolitas, todos estos sólidos considerándose solos o mezclados entre sí. Se utilizará de preferencia la alúmina.

La segunda masa está formada por uno o varios componentes alcalinos o alcalino terrosos depositados sobre una alúmina con una superficie, por lo general, comprendida entre 50 y 400 m<sup>2</sup>/g.

40 También pueden comprender unos óxidos mixtos, en particular a base de cobre y/o de zinc.

45 El contenido en elementos alcalinos o alcalinos terrosos está, por lo general, comprendido entre un 0,5 % y un 70 % en peso, y de preferencia entre un 2 % y un 35 % en peso con respecto al peso total de la composición.

50 El depósito de los elementos alcalinos y alcalinoterrosos se puede realizar mediante cualquier método habitual para el experto en la materia, por ejemplo, mediante la impregnación de la alúmina con una solución acuosa de sales solubles de elementos alcalinos o alcalino terrosos. Después de la impregnación, la masa se seca y se calcina de manera apropiada, la temperatura de calcinación estando, por lo general, comprendida entre 300 y 900 °C.

55 La segunda masa se puede presentar con cualquier forma que permita la mayor accesibilidad y, por lo tanto, la mayor capacidad de adsorción posible de cloruro de hidrógeno. Se utilizarán, por ejemplo, perlas o extruidos que pueden ser de cualquier forma, por ejemplo en forma de trilóbulos. El diámetro medio de las perlas y de los extruidos será lo más pequeño posible, por ejemplo entre 1 y 5 mm, vigilando al mismo tiempo que no provoque grandes pérdidas de carga dentro del reactor.

60 La parte del efluente de la zona de reformado tratada contiene, por lo general, entre 0,1 y 50 ppm en peso de compuestos clorados medido en cloro. De manera general, la zona de eliminación se realiza en presencia de hidrógeno, de preferencia con una relación molar entre hidrógeno y cloro superior a 5, de manera muy preferente con una relación molar entre hidrógeno y cloro comprendida entre 5 y 10<sup>6</sup>, a una temperatura comprendida entre 25 y 350 °C, de preferencia entre 35 y 200 °C, de preferencia entre 130 y 180 °C, y a una presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa, de preferencia entre 0,5 y 4 MPa, de preferencia entre 1 y 3 MPa.

65 Las velocidades espaciales de los gases que hay que purificar expresados en flujo volumétrico por hora TPN del gas dividido por el volumen de masa, GSHV están por lo general comprendidas entre 50 y 2.000 h<sup>-1</sup> y, de preferencia, entre 100 y 1.000 h<sup>-1</sup>.

Las velocidades espaciales de los líquidos que hay que purificar expresados en flujo volumétrico de líquido por hora dividido por el volumen de masa (LHSV) están, por lo general, comprendidos entre 1 y 50, y de preferencia entre 2 y 40 h<sup>-1</sup>.

5 El hidrógeno puede estar inicialmente presente en la carga hidrocarbonada que hay que tratar. En particular en las cargas líquidas en forma disuelta a partir de 100 ppm molar. El hidrógeno también se puede añadir durante la puesta en contacto, en la zona de eliminación, de al menos una parte del efluente de una zona de reformado, de producción de aromáticos, de deshidrogenación, de isomerización o de hidrogenación.

10 La figura 1 representa el tratamiento del efluente de la zona de reformado.

Al menos una parte del efluente de la zona de reformado circula por la línea (1) a través de un separador de gas líquido (10), dicho separador conduciendo a un flujo de gas rico en hidrógeno (A) que circula por la línea (2) y a un efluente líquido (B) que circula por la línea (3), dicho efluente líquido enviándose por la línea (3) a una zona de estabilización (11), dicha zona de estabilización conduciendo a, al menos, dos fracciones, una primera fracción ligera (C) que circula por la línea (4) y una primera fracción pesada (D) que circula por la línea (5), dicha primera fracción pesada enviándose por la línea (5) a una columna de fraccionamiento (12) que conduce a la producción de al menos dos fracciones, una segunda fracción ligera (E1) extraída en la parte superior de la columna y que circula por la línea (6), opcionalmente una fracción (E2) extraída entre la parte superior de la columna y la alimentación de la columna y que circula por la línea (7), cada una de las fracciones (E1) y (E2) pudiendo enviarse a una zona de hidrogenación del benceno, y una segunda fracción pesada (F) que circula por la línea (8). La zona de purificación está colocada sobre cualquier flujo procedente del separador de gas líquido (10), de la columna de estabilización (11) o de la columna de fraccionamiento (12).

25 **EJEMPLO 1:** comparativo

Se utiliza una alúmina preparada de acuerdo con el método de preparación que se describe en la solicitud de patente EP1053053. Esta se presenta en forma de perlas de entre 2 y 5 mm y tiene una superficie específica de 349 m<sup>2</sup>/g. En primer lugar, se incorpora el sodio mediante la impregnación, denominada en seco, de una solución de NaNO<sub>3</sub> de tal modo que se obtenga un 6,7 % en peso de sodio después del secado a 100 °C y la calcinación a 820 °C.

Se colocan 100 m<sup>3</sup> de esta masa A dentro de un reactor cilíndrico y se alimenta este reactor con un efluente líquido (reformado de alta severidad) procedente de un separador gas-líquido de la unidad de reformado. Este efluente se llama (B) en la descripción.

Este reformado de alta severidad tiene las características siguientes:

Destilación ASTM	Punto inicial: 20 °C
	Punto final: 200 °C
Contenido en mono-olefinas:	1,9 % en peso
Contenido en diolefinas:	1.000 ppm en peso
Contenido en H <sub>2</sub> :	0,15 % en moles
Contenido en cloro (ex HCl):	6 ppm en peso (1)
Contenido en cloro (ex organoclorados):	2 ppm en peso (2)
<u>(1) Método de análisis: UOP 588</u>	
<u>(2) Método de análisis: ASTM D 4929</u>	

40 Se hace que circule este reformado con un flujo de 2 litros por hora lo que corresponde a una velocidad espacial líquida de 20 h<sup>-1</sup>. El reactor trabaja a una temperatura de 140 °C y a una presión de 1 MPa.

Se hace funcionar este reactor durante 1.000 horas.

45 Se miden los contenidos en olefinas y en cloro al cabo de 200 y de 1.000 horas.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Concentraciones	Después de 200 horas	Después de 1.000 horas
Cloro ex HCl (ppm en peso)	0	1
Cloro ex organoclorados (ppm en peso)	2	7

50 Se comprueba solo el HCl está adsorbido por la masa al cabo de 200 horas. Por el contrario, al cabo de 1.000 horas se comprueba la aparición de una concentración importante de organoclorados, el HCl, por su parte, ya no estando absorbido por completo. Esto se explica por el hecho de que la masa está saturada por el HCl y porque este en lugar de absorber de adsorber reacciona con las olefinas presentes para formar unos compuestos organoclorados.

**EJEMPLO 2: de acuerdo con la invención**

5 Se prepara una masa B que comprende un 0,3 % en peso de paladio depositado sobre alúmina. El paladio se deposita mediante la impregnación, denominada en seco, a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La alúmina se presenta en forma de perlas de 3 mm de diámetro medio, esta tiene una superficie específica de 120 m<sup>2</sup>/g. Después de la impregnación, la masa se seca a 120 °C y a continuación se calcina a 450 °C. Se obtiene de este modo un depósito de paladio que forma una costra sobre la perla. El espesor de esta costra es de 300 micrones.

10 Se prepara una segunda masa C de acuerdo con el método de preparación que se describe en la solicitud de patente EP1053053 que comprende un 6,7 % de Na después de la impregnación de NaNO<sub>3</sub> y la calcinación a 820 °C de una alúmina equivalente a la que se ha descrito en el ejemplo 1.

15 Se disponen 100 cm<sup>3</sup> de cada una de estas masas dentro de un reactor cilíndrico, la primera en la parte superior, la segunda en el fondo, las dos estando separadas por una rejilla metálica.

Se trabaja con la misma carga líquida y en las mismas condiciones que las del ejemplo 1. Se hace funcionar este reactor durante 1.000 horas y se miden los contenidos en olefinas y en cloro al cabo de 200 horas, 800 horas y 1.000 horas.

20 Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Concentraciones	Después de 200 h	Después de 800 h	Después de 1.000 h
Cloro ex HCl (ppm en peso)	0	1	8
Cloro ex organoclorados (ppm en peso)	0	0	0

25 Se observa que todos los organoclorados están transformados. Pero al cabo de 800 horas aparece la primera traza de HCl, lo que anuncia la próxima saturación de la masa de captación de HCl.

**EJEMPLO 3: de acuerdo con la invención**

30 En este ejemplo se trata la fracción ligera (llamada reformado ligero y que contiene la mayor parte del benceno) procedente de la columna de fraccionamiento antes de que se envíe a una zona de hidrogenación del benceno. Esta fracción se denomina E1 en la descripción.

Esta fracción tiene las características siguientes:

Destilación ASTM	Punto inicial: 35 °C
	Punto final: 75 °C
Contenido en mono-olefinas:	1,0 % en peso
Contenido en diolefinas:	1.000 ppm en peso
Contenido en cloro (ex HCl):	2 ppm en peso (1)
Contenido en cloro (ex organoclorados):	1,5 ppm en peso (2)

35 Se disponen 100 cm<sup>3</sup> de la masa catalítica B con paladio que se ha descrito en el ejemplo 2 dentro de un primer reactor.

En un segundo reactor, se cargan 100 cm<sup>3</sup> de la masa C de captación de HCl del ejemplo 2.

40 Se hace pasar sobre estos dos reactores dispuestos en serie un flujo de 1 litro por hora de la carga que hay que tratar en las siguientes condiciones:

Temperatura:	140 °C
Presión:	2,5 MPa
Flujo H <sub>2</sub> :	240 litros TPN/hora (es decir, alrededor de 1 mol de H <sub>2</sub> /mol de carga)

45 Se hace funcionar los dos reactores durante 1.000 horas y se miden los contenidos en olefinas y en cloro al cabo de 500 y 1.000 horas.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Concentraciones	Después de 500 h	Después de 1.000 h
Olefinas (% en peso)	0,1	0,1
Cloro ex (ppm en peso)	0	0
Cloro ex organoclorados (ppm en peso)	0	0

Se comprueba que todos los compuestos clorados se han eliminado por completo.

**EJEMPLO 4:** de acuerdo con la invención

- 5 Se trata esta vez el efluente gaseoso rico en hidrógeno (llamado (A) en la descripción) procedente del separador de la unidad de reformado cuya composición es la siguiente:

Composición	% en moles
H <sub>2</sub>	92
C <sub>1</sub>	1
C <sub>2</sub>	1,2
C <sub>3+</sub>	1,3
C <sub>4+</sub>	4,5
Olefinas	0,1

Análisis de los compuestos clorados:

10

HCl	3 ppm en vol.
Organoclorados	0

Se compara en este ejemplo 4 el comportamiento de la masa A con el de la combinación de las masas B y C.

Se utiliza, en un caso, el reactor cargado como en el ejemplo 1 y, en el otro caso, la disposición del ejemplo 2.

15

Se trabaja en las siguientes condiciones:

Presión: 1,5 MPa  
 T °C: 40 °C  
 Flujo gaseoso: 80 litros/hora (GHSV = 800 h<sup>-1</sup>)

Los resultados obtenidos al cabo de 200 h y 1.000 h se resumen en la siguiente tabla:

20

Concentraciones masas	Después de 200 h		Después de 1.000 h	
	Disposición		Disposición	
	A	B + C	A	B + C
Olefinas (ppm en vol.)	500	< 10	500	< 10
Cloro ex HCl (ppm en vol.)	0	0	0,5	0,3
Cloro ex organoclorados (ppm en vol.)	0	0	2,5	0

Se observa que la masa A del ejemplo 1, al cabo de 1.000 h, hace desaparecer el HCl no mediante adsorción, sino mediante adición sobre las olefinas presentes. Por el contrario, la disposición del ejemplo 2 con las masas B y C sigue eliminando casi por completo el HCl evitando la formación de organoclorados gracias a la hidrogenación casi completa de las olefinas presentes.

25

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro en forma de cloruro de hidrógeno y de compuestos organoclorados mediante la puesta en contacto en presencia de hidrógeno de al menos una parte del efluente de una zona de reformado, dicha parte del efluente comprendiendo unas olefinas, cloruro de hidrógeno y compuestos organoclorados, en una zona de eliminación que comprende un encadenamiento de dos masas, la 1ª masa siendo una masa que comprende al menos un metal del grupo VIII seleccionado dentro del grupo formado por el platino y el paladio, y depositado sobre un soporte mineral, la 2ª masa siendo un adsorbente de cloruro de hidrógeno, dicho adsorbente siendo una alúmina promovida con un elemento alcalino o un elemento alcalino-terroso.
- 10 2. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual al menos una parte del efluente de la zona de reformado circula a través de un separador de gas líquido, dicho separador conduciendo a un flujo de gas rico en hidrógeno (A) y a un efluente líquido (B), dicho efluente líquido enviándose a una columna de estabilización, dicha columna de estabilización conduciendo a, al menos, dos fracciones, una primera fracción ligera (C) y una primera fracción pesada (D), dicha primera fracción pesada enviándose a una columna de fraccionamiento que conduce a la producción de al menos dos fracciones, una segunda fracción ligera (E1) extraída en la parte superior de la columna, la fracción (E1) pudiendo enviarse a una zona de hidrogenación del benceno, y una segunda fracción pesada (F), la zona de purificación estando colocada sobre cualquier flujo procedente del separador de gas líquido, de la columna de estabilización o de la columna de fraccionamiento.
- 15 20 3. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con la reivindicación 2 en el cual dicha columna de fraccionamiento conduce a la producción de al menos tres fracciones, una segunda fracción ligera (E1) extraída en la parte superior de la columna, una fracción (E2) extraída entre la parte superior de la columna y la alimentación de la columna, cada una de las fracciones (E1) y (E2) pudiendo enviarse a una zona de hidrogenación del benceno, y una segunda fracción pesada (F).
- 25 4. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con la reivindicación 3 en el cual la zona de purificación está colocada sobre el flujo de gas rico en hidrógeno (A), sobre el efluente líquido (B) o sobre al menos una de las fracciones (E1) o (E2).
- 30 5. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual la zona de eliminación se realiza en presencia de hidrógeno, con una relación molar entre hidrógeno y cloro superior a 5, a una temperatura comprendida entre 25 y 350 °C y a una presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa.
- 35 6. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual las dos masas de la zona de eliminación se cargan o bien en un mismo reactor, o bien en dos reactores diferentes.
- 40 7. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con la reivindicación 6 en el cual las dos masas se cargan dentro del mismo reactor y en el cual la primera masa es la masa que comprende al menos un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte mineral y la segunda masa es el adsorbente de cloruro de hidrógeno.
- 45 8. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual cuando la segunda masa está saturada, esta se descarga por separado desviando al mismo tiempo la carga que hay que tratar hacia un tercer reactor que comprende un adsorbente de cloruro de hidrógeno.
- 50 9. Procedimiento de purificación mediante la eliminación del cloro de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual la primera masa comprende al menos un soporte mineral seleccionado dentro del grupo formado por la alúmina, la sílice, la sílice alúmina, la sílice magnesia, el óxido de titanio y los silicatos de aluminio.



Figura 1

