

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 202**

51 Int. Cl.:

C10G 25/00 (2006.01)

C10G 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.06.2009 E 09251483 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2149593**

54 Título: **Procedimiento para eliminar compuestos de silicio de corrientes de hidrocarburos**

30 Prioridad:

28.07.2008 BR PI0802431

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

29.08.2017

73 Titular/es:

**PETROLEO BRASILEIRO S.A. (100.0%)
Avenida República do Chile, 65- sl.502
CEP-20031-912 Rio de Janeiro RJ, BR**

72 Inventor/es:

**MENEGASSI DE ALMEIDA, RAFAEL;
KLOTZ RABELLO, CARLOS RENÉ;
VINICIUS EIFFLE DUARTE, MARCUS;
MONTEIRO DE SOUZA, GUILHERME LUIS y
XIAONDONG, HU**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 631 202 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 para eliminar compuestos de silicio de corrientes de hidrocarburos

5

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar compuestos orgánicos de silicio de una corriente de hidrocarburos. Más específicamente, el procedimiento comprende la adsorción de dichos compuestos de silicio sobre un sólido poroso que contiene metal con capacidad de hidrogenación del grupo VI-B o VIII sobre un soporte compuesto en su mayor parte de hidróxidos dobles laminares tales como hidrotalcita, en presencia de agua e hidrógeno.

15 Antecedentes de la invención

La contaminación de corrientes de hidrocarburos por compuestos que contienen silicio resulta principalmente del uso de agentes antiespumantes en diversas etapas del refinado del petróleo, o incluso durante la producción. Los agentes antiespumantes comúnmente utilizados son los polidimetilsiloxanos, conocidos como silicona.

20 La silicona se utiliza como agente antiespumante en el proceso de coquización retardada, evitando el arrastre de sólidos al reducir la formación de espuma en el proceso, debido a la baja tensión superficial de la silicona. En la coquización retardada, el residuo de la destilación al vacío del petróleo se convierte térmicamente en coque y en fracciones de menor punto de ebullición, tales como nafta de coque y gasóleos de coque ligeros y pesados.

25 Los altos contenidos de azufre, compuestos nitrogenados y compuestos olefínicos presentes en las corrientes de producto de la coquización retardada hacen necesario el tratamiento para mejorar las corrientes como componentes de gasolina y diesel. Se utilizan comúnmente procesos subsiguientes de hidrofinado (para nafta y gasóleo) y reformado catalítico (para nafta).

30 Sin embargo, los polidimetilsiloxanos también se convierten en el tambor de coque (o en alguna otra etapa del refinado en la que se emplean temperaturas superiores a 400 °C), formando preferentemente ciclosiloxanos de menor punto de ebullición y destilándose preferentemente en el intervalo de ebullición de nafta. El análisis de las naftas de coque muestra contenidos típicos de 1 a 10 ppm de Si, posiblemente mayores, además de contenido de olefinas, azufre y compuestos nitrogenados que hacen necesario su posterior tratamiento.

35 El problema es que estos compuestos que contienen Si tienen un efecto adverso en las unidades de tratamiento posterior y deben estar ausentes del combustible final. Los compuestos de Si envenenan los catalizadores de reformado catalítico y se acumulan en los lechos de catalizador de las unidades de hidrofinado, desactivando el catalizador y acortando el tiempo de campaña. También impiden la regeneración de los catalizadores de hidrofinado contaminados, formando una película de SiO₂ en las zonas metálicas del catalizador en la oxidación de los compuestos adsorbidos. Los catalizadores de hidrofinado están constituidos por metal del grupo VIII (normalmente Co o Ni) y metal del grupo VI-B (normalmente Mo o W) soportado sobre un sólido poroso adecuado, alúmina.

45 La patente US 4176047 describe un procedimiento para eliminar los compuestos de Si presentes en la nafta de coque, donde el compuesto de Si se elimina en un lecho de material tal como alúmina, alúmina activada o catalizador de desulfuración agotado (que utiliza alúmina como soporte). Para eliminar los compuestos de Si se utilizan temperaturas superiores a 90 °C, preferiblemente de 120°C a 150°C. La corriente contaminada con compuestos de silicio se trata antes del hidrofinado (HF) y el reformado catalítico. No se proporciona información sobre la capacidad de retención de Si en estas condiciones (cantidad de Si que el lecho es capaz de retener en las condiciones de funcionamiento reivindicadas).

50 Las patentes US 4269694 y US 4343693 se refieren al uso de bauxita (mineral de aluminio) para la adsorción de contaminantes, incluyendo silicona, en corrientes de hidrocarburos. La bauxita se compone principalmente de hidróxidos y óxidos de aluminio y, en contenidos inferiores, hierro, sílice y titanio. Se reivindica una temperatura de tratamiento de un lecho de adsorción de hasta 320°C, más preferiblemente entre 65°C y 177°C, y WHSV entre 1 y 5. Preferiblemente, después de atrapar los compuestos de Si, la corriente de hidrocarburos es hidrofinada. La patente US 4344841 del mismo inventor describe el uso de otros materiales en el lecho de adsorción, tales como arcillas de montmorillonita, sílice (amorfo), y mezclas de uno u otro y con bauxita. En las invenciones antes mencionadas se alcanzan contenidos de saturación de lecho típicos del 5% en peso.

60 La Patente US 5118406 se refiere a la optimización de los lechos de reactores del proceso de hidrofinado para asegurar una mayor estabilidad del proceso cuando los contaminantes que contienen Si están presentes en la carga. La patente describe que los catalizadores con menor actividad y mayor área deben estar posicionados antes de los catalizadores que son más activos, de menor área. El uso de catalizadores con mayor área (y menor

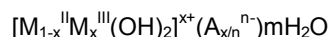
65

contenido de metal y actividad), con mayor capacidad de adsorción, seguidos por catalizadores más activos, permite tiempos de campaña más largos a igual volumen de reactor.

Los catalizadores soportados sobre alúmina con mayor área y menor contenido de metal están disponibles comercialmente, para uso antes del catalizador de HF principal. La bibliografía sugiere que un mayor área de catalizador da como resultado una mayor capacidad de retención de Si, según Kellberg et al. (KELLBERG, L.; ZEUTHEN, P.; JAKOBSEN, H.J. *Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil, characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha using 29Si and 13C CP/MAS NMR* - Journal of Catalysis, Vol. 143, nº 1, p. 45-51, 1993). Se alcanzan contenidos de hasta 7,5% en peso de Si con catalizadores de alta superficie soportados sobre alúmina. Además, los autores sugieren que la captura de los compuestos orgánicos de Si se produce por reacción de deshidratación superficial, donde un silanol se ancla a un hidroxilo expuesto en la superficie de la alúmina, eliminando H₂O. Una vez que el catalizador está saturado con Si, no se puede regenerar: se forma una película de regeneración de SiO₂, que cubre las zonas metálicas responsables de la actividad del catalizador.

La patente US 6576121 propone el hidrofino de materia prima contaminada con Si, procesando adicionalmente un volumen de agua de 0,01% a 10% con relación al volumen de carga. Se sugiere que la presencia de agua aumenta la concentración de hidroxilos expuestos en la superficie de la alúmina, y por lo tanto aumenta la capacidad de retención de Si. Se obtiene una ganancia de capacidad de hasta 22% en comparación con el caso sin tratamiento con agua, utilizando una prueba estándar. Sin embargo, se sabe que el uso de agua en catalizadores soportados sobre alúmina puede conducir a sinterización y pérdida de actividad catalítica.

Se emplean catalizadores de hidrodesulfuración soportados sobre hidrotalcita o que contienen hidrotalcita en la composición para la hidrodesulfuración selectiva de nafta de FCC (eliminación de los compuestos que contienen azufre con menos hidrogenación de las olefinas), de acuerdo con la patente US 5441630. La hidrotalcita es uno de los hidróxidos dobles laminares, también llamados compuestos de tipo hidrotalcita. Los hidróxidos dobles laminares tienen la fórmula química general



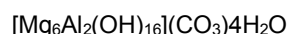
donde

M^{II} es un catión divalente (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga);

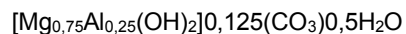
M^{III} trivalente (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and La);

Aⁿ⁻ representa un anión de valencia n-, usualmente inorgánico (CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻, SO₄³⁻, ClO₄⁻, Cl⁻), heteropoliácidos o incluso aniones de ácidos orgánicos. Típicamente, 0,2 ≤ x ≤ 0,33 y m es menor que 0,625.

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles de Mg y Al, y la composición más común es



o



con x=0,25.

Además, para uso como soporte de catalizador HDS de nafta de FCC, en las condiciones de calcinación la hidrotalcita pierde CO₂ y H₂O, dando como resultado óxido mixto de Mg y Al, permaneciendo así en las condiciones típicas de hidrodesulfuración (temperaturas por encima de 280 °C y ausencia de agua y CO₂).

Yang et al. (YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P.K.T.; SAHIMI, M.; TOTSIS, T.T. *A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide* - Chem. Eng. Sci, vol. 57, p. 2595, 2002) proporcionan evidencia de este comportamiento de deshidratación y descarboxilación de la hidrotalcita durante la calcinación, dando como resultado el óxido mixto de magnesio y aluminio. Se pueden encontrar más detalles sobre el comportamiento de las hidrotalcitas y óxidos dobles laminares en el artículo de Crepaldi y Valim (CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. - *Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações* - Química Nova, Vol. 21, No. 3, p. 300-311, 1998). El documento WO 98/07805 describe un procedimiento para la eliminación de heteroátomos de una corriente de hidrocarburos que comprende: (a) conducir dicha corriente de materia prima a una primera zona de reacción que comprende un lecho de catalizador de hidroprocesamiento de heteroátomos en contacto con un gas de tratamiento que contiene hidrógeno donde dicha primera zona de reacción opera en condiciones efectivas para eliminar una primera porción del contenido de heteroátomos de dicha corriente de materia prima, en el que dicha primera porción retirada de dicha corriente de materia prima está en el intervalo de

20% a 100%; (b) pasar la corriente de producto líquido de (a) a una zona de sorbente que comprende un lecho de material sorbente de heteroátomo en contacto con un gas de tratamiento que contiene hidrógeno en el que dicha corriente de producto líquido de (a) y dicho gas de tratamiento que contiene hidrógeno fluyen a contracorriente, en el que dicha zona sorbente opera en condiciones efectivas para eliminar una segunda porción del heteroátomo de dicha corriente de producto líquido de (a), en donde dicha porción eliminada de dicha corriente de materia prima está en el intervalo de 0% a 80%; y (c) recuperar la corriente de producto líquido de (b) en la que la cantidad de heteroátomo que queda está en el intervalo de 0% a 80%, base de la carga de hidrocarburo de partida que no ha sido sometida a un proceso de eliminación de heteroátomos.

El documento US 2008/0092738 describe un procedimiento para capturar, en la fase gaseosa o líquida, complejos organosilícicos presentes en un corte de gasolina que comprende poner en contacto un sólido con dicho corte de gasolina, conteniendo dicho sólido al menos 80% en peso de alúmina después de calcinado a 1000°C, teniendo dicha alúmina un volumen de poros total de más de 30ml/100g, una fracción del volumen de poro encontrado en poros con un diámetro de al menos 70 Å o siendo superior a 10ml/100g y teniendo dicha alúmina un área superficial específica de más de 10m²/g.

A pesar del uso para la hidrodesulfuración selectiva de nafta a partir de FCC, en la forma de su óxido mixto, la bibliografía previa no cita ni sugiere el uso del catalizador como adsorbente de compuestos de Si.

La importancia de los procesos de conversión del producto de los fondos petrolíferos (hidrocarburos pesados) en destilados ligeros, tales como la coquización retardada, y la necesidad de combustibles limpios con menor contenido de contaminantes mediante hidrofinado, así como el desarrollo continuo presentado en la técnica anterior demuestra que son deseables procesos y catalizadores más eficaces para eliminar Si, lo cual se consigue en la presente invención.

Resumen de la invención

Se usan hidróxidos dobles laminares, tales como hidrotalcita, como soporte de catalizador de hidrofinado o adsorbente, dando como resultado una mejora del estado de la técnica para la retención de compuestos que contienen silicio que contaminan corrientes de hidrocarburos.

La invención proporciona un procedimiento para eliminar un compuesto de silicio de una corriente de hidrocarburo, en el que el proceso comprende las siguientes etapas:

a) activación de un adsorbente poniéndolo en contacto con H₂O y CO₂ a una temperatura de 80°C a 360°C, preferiblemente de 110°C a 220°C, más preferiblemente de 120°C a 160°C y presión de 0,05 a 5,0°C MPa_g, preferiblemente de 0,05 a 2,0 MPa_g, más preferiblemente de 0,05 a 0,2 MPa_g, donde dicho adsorbente comprende una mezcla de:

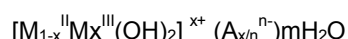
- (I) un hidróxido doble laminar, preferiblemente hidrotalcita, típicamente obtenible mezclando óxidos de metales divalentes y trivalentes, preferiblemente MgO y Al₂O₃, y
- (II) un metal del grupo VI-B o del grupo VIII;

b) poner en contacto una carga de hidrocarburo, que tiene típicamente contenido de un compuesto de silicio, con el adsorbente a una temperatura de 80°C a 360°C, preferiblemente de 160°C a 320°C, más preferiblemente de 220°C a 280°C, a una presión en el intervalo de 0,5 a 5,0 MPa_g, preferiblemente de 1,5 a 3,0 MPa_g, y en el que las condiciones son, típicamente, mantenibles por o para una relación H₂/carga de 10 a 1000 Nm³ de gas/m³ de carga, más preferiblemente de 50 a 500 Nm³ de gas/m³ de carga y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20h⁻¹, preferiblemente de 2 a 5 h⁻¹;

c) mantener dicho adsorbente en estado de hidróxido mixto laminar, mediante adición continua de H₂O, en el que el caudal de H₂O es de 0,01% a 100%, preferiblemente de 0,1% a 20%, más preferiblemente de 0,1% a 10% del volumen de la carga de hidrocarburo que se está procesando;

d) recuperar la corriente de hidrocarburo, que está libre de compuestos de silicio o tiene un contenido de compuesto de silicio que es menor que el de la carga de hidrocarburo.

Se prefiere que el hidróxido doble laminar, después de la etapa de activación, tenga la fórmula:



en la que: M^{II} es un catión divalente, seleccionado entre Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga y M^{III} es un catión trivalente seleccionado entre Al, Cr, Mn, Fe, Ni y La; Aⁿ⁻ representa un anión de valencia n-, seleccionado entre CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻, SO₄³⁻, ClO₄⁻, Cl⁻, acetato, oxalato; x tiene un valor entre 0,1 y 0,5 y m es menor que 0,625.

Típicamente, el contenido del metal de hidrogenación del grupo VI-B más el metal del grupo VIII en el adsorbente es inferior al 20%.

La etapa de activación del adsorbente se lleva a cabo típicamente durante el inicio del procesamiento de la carga de hidrocarburo.

5 Se prefiere que (i) la presión parcial de CO₂ de 0,02 a 0,5 MPa, y/o (ii) la presión parcial de H₂O de 0,02 a 0,5 MPa se mantengan en la etapa de activación.

Típicamente, la duración de la etapa de activación del adsorbente es el tiempo necesario para la formación de la fase hidróxido doble laminar.

10 Se prefiere que la presión parcial de CO₂ de 0 a 0,5 MPa se mantenga durante la etapa de captura.

Se prefiere que el contacto entre la corriente de hidrocarburo y el adsorbente se promueva en un reactor seleccionado de entre un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho de arrastre y un reactor de mezcla (lodo).

15 Típicamente, el adsorbente se carga en un lecho fijo, ya sea antes o después de un catalizador de hidrofinado.

20 En términos generales, el procedimiento se refiere a la eliminación de compuestos de silicio, presentes como contaminantes en una corriente de hidrocarburos. El proceso implica el contacto de la corriente contaminada con un hidróxido doble laminar como se ha descrito anteriormente e implica: a) activación del adsorbente, formado por mezcla de óxidos de metales divalentes y trivalentes, preferiblemente MgO y Al₂O₃, para formar un hidróxido doble laminar, tal como hidrotalcita, mediante adición de H₂O y CO₂ a una temperatura de 80°C a 360°C, preferiblemente de 110°C a 220°C, más preferiblemente de 120°C a 160°C y presión de 0,05 a 5,0 MPa_g, preferiblemente de 0,05 a 2,0 MPa_g, más preferiblemente de 0,05 a 0,2 MPa_g; la etapa b) se lleva a cabo en un reactor cargado con dicho adsorbente; y donde dicho adsorbente comprende una mezcla de:

- 25
- (I) - hidróxido doble laminar poroso, preferentemente hidrotalcita;
 - (II) - metal con capacidad de hidrogenación o hidrogenólisis del grupo VI-B o del grupo VIII, preferentemente Mo, depositado sobre la hidrotalcita o óxido doble laminar, con contenidos inferiores al 20% en peso como óxido.
- 30

Descripción detallada de la invención

35 Las corrientes de hidrocarburos que requieren tratamiento son típicamente naftas obtenidas de coquización retardada, opcionalmente mezclas de nafta de coque y nafta de destilación directa, o incluso gasóleo de coque ligero. Las naftas procedentes de la destilación directa en la que ha habido contaminación con agentes antiespumantes durante la producción del petróleo son también adecuadas para el tratamiento. Las naftas de coque contienen ciclosiloxanos que tratan. Las naftas de coque contienen ciclosiloxanos que dan como resultado un contenido típico de 1 a 10 ppm de Si en la nafta, posiblemente más alto.

40 El adsorbente descrito en la presente invención se compone de un soporte poroso que contiene hidróxido doble laminar, en particular hidrotalcita, y un metal del grupo VI-B con actividad hidrogenante tal como Mo, W. Opcionalmente, el metal del grupo VI-B puede ser promovido por un metal del grupo VIII, tal como Ni, Fe, Co, o se puede usar metal del grupo VIII sólo. Se prefieren metales tales como Mo y W, ya que mantienen la capacidad de hidrogenación incluso en presencia de compuestos que contienen azufre, tales como los que se encuentran en la nafta de coque.

45 Se prefiere particularmente hidrotalcita - hidróxido doble laminar de Mg y Al - para preparar el adsorbente mejorado para uso en el procedimiento de la presente invención.

50 Uno o más metales con capacidad de hidrogenación pueden estar soportados sobre la superficie de la hidrotalcita o pueden haberse añadido a la estructura real del hidróxido doble laminar en sustitución completa o parcial. Por lo tanto, como ejemplo, pero sin limitar el alcance de la presente invención, el metal divalente, usualmente Mg, puede ser intercambiado por Ni, o el metal trivalente, sustituido por Fe en lugar de Al.

55 Será evidente para una persona experta en la técnica que se pueden emplear diversas combinaciones de metales en hidróxidos dobles laminares en la presente invención. También se pueden usar diversos métodos de impregnación de soluciones de metales sobre sólidos porosos para obtener el adsorbente mejorado de la presente invención.

60 En el procedimiento, dicha corriente de hidrocarburo contaminado se pone en contacto con el adsorbente de la presente invención. Un medio de contacto deseable es el uso de un reactor con el adsorbente en un lecho fijo. Otras formas posibles de promover el contacto entre las fases son los lechos móviles o fluidizados. Se utiliza preferiblemente un lecho fijo. En el caso de un lecho fijo no hay reabastecimiento del adsorbente, y el volumen

disponible de adsorbente y el contenido de silicio en el hidrocarburo definirán el tiempo de saturación del lecho. Típicamente, se utiliza una velocidad espacial (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 5 h⁻¹.

5 Cuando se prepara el adsorbente, se somete a calcinación después de la impregnación de los metales, para la formación de los óxidos metálicos, que luego se sulfuran formando sulfuros metálicos, tanto en presencia del azufre presente en la carga de hidrocarburo como procedente de la sulfuración. La etapa de calcinación del catalizador provoca la pérdida de CO₂ y H₂O de la composición de la hidrotalcita, dando como resultado la producción de óxidos mixtos, que no son deseables en la presente invención. Por lo tanto, se requiere una etapa de regeneración de la fase de hidróxido mixto laminar, que se obtiene por contacto del material adsorbente con CO y H₂O.

10 Preferiblemente, se lleva a cabo una etapa de sulfuración de los metales depositados sobre el adsorbente antes o conjuntamente con la etapa de recuperación de la hidrotalcita. Aunque es posible llevar a cabo la sulfuración de los metales junto con el procesamiento de la carga, se obtiene una mejor actividad de hidrogenación mediante sulfuración previa.

15 El primer contacto con agua debe llevarse a cabo en condiciones en las que el agua no está presente en fase líquida. Por consiguiente, las temperaturas preferidas están siempre por encima de 100°C, preferiblemente por encima de 110°C, pero no por encima de la temperatura para el estado de adsorción. Las temperaturas en esta etapa son de 80°C a 360°C, preferiblemente de 110°C a 360°C, más preferiblemente de 120°C a 220°C.

20 Se pueden usar diferentes presiones parciales de agua y CO₂, añadidas a un gas diluyente, tales como H₂ o N₂, para la etapa de regeneración del hidróxido doble laminar. Se pueden utilizar corrientes disponibles en la refinería, que contienen H₂O y CO₂. La cantidad total de H₂O y CO₂ suministrada al adsorbente debe ser mayor que la cantidad estequiométrica. En la práctica, es suficiente un valor de dos veces la estequiométrica para formar el hidróxido doble laminar. Se pueden combinar diferentes tiempos de regeneración y caudales de H₂O y C₂, dando como resultado cantidades de H₂O y C₂ mayores que la estequiométrica sin alterar la invención.

25 Las presiones en la etapa de regeneración del hidróxido doble laminar son menores o iguales a la presión de la condición de adsorción. Preferiblemente, el intervalo de presión preferido para la formación de la fase de hidróxido doble laminar está situado entre 0,05 y 5,0 MPa_g, preferiblemente entre 0,05 y 2,0 MPa_g, más preferiblemente entre 0,05 y 0,2 MPa_g.

30 Como posible realización de la invención, la regeneración de la fase de hidróxido doble laminar se lleva a cabo durante la captura (contacto de la carga de hidrocarburo con el adsorbente). Como el tiempo para llevar a cabo la regeneración de la fase de hidróxido doble laminar es corto, en comparación con el tiempo de saturación del adsorbente, es posible llevar a cabo la regeneración de la fase en las condiciones de procesamiento de la carga. Esto elimina etapas de enfriamiento, y de presurización/despresurización de la unidad.

35 La etapa de captura se lleva a cabo a una temperatura de 80°C a 360°C, preferiblemente de 160°C a 320°C, más preferiblemente de 220°C a 280°C. La presión es de 0,5 a 5,0 MPa_g, preferiblemente de 1,5 a 3,0 MPa_g. En la presente invención se pueden utilizar presiones mayores de 5,0 MPa_g, pero en la práctica la ganancia en la actividad de hidrogenación no compensaría el aumento del coste del equipo. La presente invención, que utiliza hidróxidos dobles laminares para la adsorción de compuestos de Si, puede usarse sin embargo en unidades disponibles, de mayor presión, sin alterar el alcance de la invención.

40 La presión en las condiciones de captura se mantiene mediante la alimentación de una corriente que contiene hidrógeno. El hidrógeno utilizado puede derivarse del reciclado de hidrógeno combinado con una corriente de sustitución, o simplemente ser la corriente de sustitución de otra unidad o etapa de reacción tal como hidrofinado, pasando previamente a través del lecho para la eliminación de compuestos de Si. La relación H₂/carga debe ser de al menos 10 Nm³ de H₂/m³ de carga, preferiblemente de entre 50 y 500 Nm³ de H₂/m³ de carga de hidrocarburo procesada. Sin limitar la presente invención a una explicación del fenómeno de adsorción de compuestos de Si, se cree que el metal hidrogenante del grupo VI-B, tal como Mo, es responsable de la apertura del anillo de los ciclosiloxanos, los cuales son entonces adsorbidos de una manera análoga a la alúmina, por reacción con los hidroxilos superficiales. Se puede observar así la importancia de trabajar en condiciones de temperatura que no excedan de 360°C, preferiblemente por debajo de 320°C, más preferiblemente por debajo de 280°C. Por encima de estas condiciones de temperatura, el número de hidroxilos expuestos en la superficie disminuye. Sin embargo, esta explicación del fenómeno de captura de los compuestos de Si sobre hidrotalcita no limita el alcance de la invención y se presenta a meros fines de ilustración.

45 La presión en las condiciones de captura se mantiene mediante la alimentación de una corriente que contiene hidrógeno. El hidrógeno utilizado puede derivarse del reciclado de hidrógeno combinado con una corriente de sustitución, o simplemente ser la corriente de sustitución de otra unidad o etapa de reacción tal como hidrofinado, pasando previamente a través del lecho para la eliminación de compuestos de Si. La relación H₂/carga debe ser de al menos 10 Nm³ de H₂/m³ de carga, preferiblemente de entre 50 y 500 Nm³ de H₂/m³ de carga de hidrocarburo procesada. Sin limitar la presente invención a una explicación del fenómeno de adsorción de compuestos de Si, se cree que el metal hidrogenante del grupo VI-B, tal como Mo, es responsable de la apertura del anillo de los ciclosiloxanos, los cuales son entonces adsorbidos de una manera análoga a la alúmina, por reacción con los hidroxilos superficiales. Se puede observar así la importancia de trabajar en condiciones de temperatura que no excedan de 360°C, preferiblemente por debajo de 320°C, más preferiblemente por debajo de 280°C. Por encima de estas condiciones de temperatura, el número de hidroxilos expuestos en la superficie disminuye. Sin embargo, esta explicación del fenómeno de captura de los compuestos de Si sobre hidrotalcita no limita el alcance de la invención y se presenta a meros fines de ilustración.

50 Se añade agua para mantener el adsorbente en la condición de hidróxido mixto laminar, con el máximo número posible de hidroxilos expuestos en la superficie del catalizador. Para ello, el caudal de agua es de 0,01% a 100% del volumen de carga de hidrocarburo procesada, preferiblemente de 0,1% a 20%, más preferiblemente de 0,1% a 10% del volumen de carga de hidrocarburo procesada. Cuando se utiliza una corriente reciclada de hidrógeno, normalmente hay una presión parcial de H₂O en el gas, que surge de la alimentación de H₂O a la corriente de gas antes del separador de gas/líquido, para evitar la formación y deposición de sulfuro de amonio ácido en el equipo de

proceso (como ocurre en presencia de NH_3 y H_2S). El aumento de temperatura en el separador de gas/líquido, por ejemplo, puede ser utilizado para aumentar la presión parcial de agua en el gas reciclado y, en consecuencia, el valor del porcentaje de agua suministrada por volumen de carga.

5 Además de la presencia de vapor de agua en el gas reciclado, la adición de agua puede ser intermitente o continua. El agua se puede reciclar después de la sección de captura o se puede añadir y retirar continuamente.

El CO_2 puede añadirse solamente en la etapa de recuperación del hidróxido doble laminar, o puede añadirse continuamente, incluyendo en la etapa de captura.

10 La etapa de recuperación del hidróxido doble laminar puede llevarse a cabo varias veces, si hay una disminución en la capacidad de retención de los compuestos de Si.

15 Además, como resultará obvio para un experto en la técnica, la activación del adsorbente (obtención de la fase de hidróxido doble laminar) puede llevarse a cabo antes de la carga del adsorbente en el equipo para el contacto con la corriente de hidrocarburos.

20 La presente invención se puede aplicar a una unidad ya existente para el hidrofinado de nafta de coque, o a una nueva unidad.

El adsorbente puede ocupar todo un reactor, más de un reactor, o sólo una sección del reactor.

25 La nafta de coque y las mezclas de nafta de coque y nafta procedentes de la destilación directa contienen dienos, además de olefinas, compuestos que contienen azufre, que contienen nitrógeno y que contienen oxígeno. La nafta debe ser hidrofinada antes del procesamiento en una unidad de reformado catalítico, para la producción de compuestos aromáticos o gasolina de alto octanaje. Sin embargo, la presencia de dienos hace necesaria la hidrogenación antes del aumento de la temperatura en las condiciones habituales de hidrofinado (por encima de 240°C). Los dienos se oligomerizan y forman depósitos en los intercambiadores de calor y en las cubiertas del reactor, aumentando la pérdida de presión y la clausura prematura de las unidades. Por lo tanto, la hidrogenación selectiva se emplea normalmente en condiciones más suaves, $160\text{-}200^\circ\text{C}$, en fase líquida, hidrogenando solamente los dienos.

35 El adsorbente de la presente invención puede sustituir a los catalizadores para la hidrogenación selectiva, promoviendo la hidrogenación de dienos (siempre que tenga metal hidrogenante) y la captura de Si, antes del procesamiento en el reactor principal (o reactores principales) de HF. En estas condiciones, opera en el rango de temperaturas de $160\text{-}200^\circ\text{C}$. En otra realización de la invención, la captura de Si se puede llevar a cabo antes del reactor para la hidrogenación selectiva, a una temperatura de 80°C a 160°C .

40 En la realización preferida de la presente invención, el adsorbente permanece en el reactor o sección del reactor a temperaturas más altas, después del reactor para hidrogenación selectiva (si está presente). En estas condiciones, la temperatura es de 220°C a 360°C , preferiblemente de 220°C a 320°C , más preferiblemente de 220°C a 280°C . Si la alimentación de hidrógeno es nafta de coque, también se hidrogena una proporción sustancial de las olefinas, y se lleva a cabo cierta hidrosulfuración. El lecho de adsorbente puede separarse en dos secciones de un solo reactor o en dos reactores, con inyección intermedia de alimentación o gas o agua, para bajar la temperatura - resultante de la liberación de calor en el caso de hidrogenación de las olefinas - y operando en las condiciones ideales la captura de Si.

50 Un posible procedimiento para hidrofinar y retirar los compuestos de Si de la nafta de coque implicaría el uso de un reactor para la hidrogenación selectiva de dienos, dos reactores que contienen el adsorbente de la presente invención, que funcionan también como catalizador de hidrofinado y un reactor de hidrofinado final. De este modo, la nafta de coque se conduciría al primer reactor para la hidrogenación selectiva de dienos, se calentaría hasta las condiciones de captura de Si, donde las olefinas serían hidrogenadas y los compuestos de Si eliminados, procediendo luego al reactor de hidrofinado final. La sección para la eliminación de Si preferiblemente estaría constituida por dos reactores, que podrían funcionar independientemente o usualmente en secuencia. El calor de reacción resultante de la hidrogenación de las olefinas se distribuiría en los dos reactores. Después de la saturación del primer reactor, el segundo reactor podría continuar en funcionamiento para capturar Si, mientras que el primer reactor sería descargado y recargado con más adsorbente. Ventajosamente, el reactor de hidrofinado final nunca recibiría nafta contaminada con Si, y sería capaz de operar a temperaturas más bajas en el caso de hidrogenación previa de parte de las olefinas, lo que reduce la recombinación indeseable de H_2S con olefinas, formando mercaptanos.

60 Otro posible procedimiento sería utilizar el adsorbente al final de un reactor de hidrofinado, o antes de una unidad para el reformado catalítico. En este caso, los reactores corriente arriba captan parte del Si, y el adsorbente sirve como salvaguardia para eliminar cualquier resto de compuestos de Si.

Otros esquemas posibles para la puesta en práctica de la invención consisten en el uso de carga combinada de catalizadores de hidrofino, usados o no, con el adsorbente. Incluso el catalizador usado, ya saturado con compuestos de Si, conserva todavía alguna capacidad de hidrogenólisis/hidrogenación. La carga puede llevarse a cabo como una mezcla de dos adsorbentes, o como carga en lecho, con el catalizador con capacidad de hidrogenación antes de la sección adsorbente.

Las formas de contacto del adsorbente con la corriente de hidrocarburo contaminada pueden tener lugar en reactores de flujo en pistón o reactores de mezcla. En los reactores de flujo en pistón, el lecho puede ser fijo, la forma preferida de contacto, o bien en lecho fluidizado (adsorbente confinado en el reactor, pero con el lecho expandido), o lecho de arrastre (adsorbente arrastrado continuamente). En los reactores de mezcla, la forma habitual de contacto es un lecho de lodo, donde el adsorbente se inyecta junto con la carga (en condiciones en las que está presente líquida).

Los siguientes forman parte de la técnica anterior y también se aplican aquí para el presente procedimiento:

- (a) medios para el intercambio de calor que elevan la temperatura de las corrientes para las condiciones deseadas en la invención,
- (b) medios para promover el transporte de las corrientes,
- (c) medios para separar los productos,
- (d) medios para reciclar corrientes que contienen H₂, CO₂ y H₂O,
- (e) medios para descargar el adsorbente saturado y cargar el adsorbente fresco,
- (f) medios para fabricar el adsorbente reivindicado en la presente invención.

A continuación se describe un método para la producción del adsorbente. Se utiliza un polvo de hidróxido doble laminar, específicamente hidrotalcita, fabricado por Süd-Chemie AG bajo el nombre comercial Sorbacid o Syntal. La relación Mg:Al puede ser variable, preferiblemente de 10:1 a 2:1, más preferiblemente una relación 3:1.

El hidróxido doble laminar puede mezclarse también con pequeñas cantidades de alúmina hidratada en polvo, preferiblemente menos del 10% en peso de la mezcla de hidrotalcita + alúmina hidratada, para mejorar las propiedades de extrusión de la mezcla. El contenido del hidróxido doble laminar en la mezcla del hidróxido con la alúmina debe ser mayor del 50% en peso, preferiblemente mayor del 65% en peso, más preferiblemente mayor del 85% en peso, e incluso más preferiblemente mayor del 90% en peso.

La etapa de homogeneización de la mezcla de alúmina hidratada y hidróxido doble laminar tiene lugar durante 5 a 60 minutos, preferiblemente durante 10 a 30 minutos. Se añade agua hasta que la mezcla se convierte en pasta. La pasta de óxido se introduce en un extrusor para formar extruidos del tamaño y la geometría deseados.

Los extruidos se secan a una temperatura de 100°C a 160°C durante 1 a 16 horas y se calcinan a 250°C a 900°C, preferiblemente a 350°C a 700°C, durante 1 a 16 horas.

Se prepara una solución de impregnación disolviendo tetrahidrato de heptamolibdato de amonio en una solución básica o ácida. Opcionalmente, si se utiliza un metal del grupo VIII, tal como cobalto o níquel, es posible seleccionar hidróxidos, carbonatos, nitratos en solución amoniacal, cloruros, nitratos, sulfatos o carboxilatos. En la realización particular que utiliza Ni y Mo, una relación molar Mo/Ni preferida es de 2 a 5.

La concentración de la solución de impregnación se puede ajustar utilizando agua desionizada, de manera que el volumen de la solución sea menor o igual que el volumen total de poro del producto extruido. El pH de la solución se modifica con base o ácido para obtener el punto de carga cero (PZC) deseado. La solución de impregnación se pulveriza a continuación sobre el material extruido para proporcionar una distribución homogénea del metal sobre el soporte. Los extruidos metálicos se dejan entonces durante 1 a 10 horas para asegurar la deseada dispersión de metal sobre el soporte.

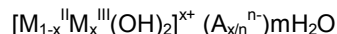
Finalmente, los extruidos que contienen metal o metales se secan a 100°C a 160°C durante 1 a 16 horas y se calcinan a entre 200°C y 900°C, preferiblemente de 250°C a 700°C durante 1 a 16 horas en aire o atmósfera controlada.

Otros métodos de preparación son conocidos para un experto en la técnica y están adaptados para la preparación del hidróxido doble laminar como soporte poroso, con deposición (o sustitución total o parcial de metales que constituyen el soporte) de metales del grupo VI-B y/o del grupo VIII.

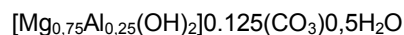
La cantidad final de MoO₃ u otro metal del grupo VI-B en el adsorbente después de la calcinación es inferior al 20%, preferiblemente del 1% al 10%, más preferiblemente del 1% al 5% en peso. En una realización preferida de la presente invención, también pueden usarse metales del grupo VIII. Preferiblemente, el contenido de metales hidrogenantes es bajo, para mantener una mayor área expuesta de adsorbente.

Aparte de la hidrotalcita, pueden utilizarse otros hidróxidos dobles laminares en la presente invención.

Los hidróxidos dobles laminares tienen la fórmula química general



donde M^{II} es un catión divalente (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga) y M^{III} es trivalente (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y La). A^{n-} representa un anión de valencia $n-$, usualmente inorgánico (CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{3-} , ClO_4^- , Cl^-), heteropoliácidos o incluso aniones de ácidos orgánicos. Típicamente, $0,2 \leq x \leq 0,33$ y m es menor que 0,625. La hidrotalcita anteriormente mencionada tiene la fórmula:



Será evidente para un experto en la técnica que estos medios de preparación del adsorbente se mencionan meramente como ejemplos y no deben considerarse limitantes del alcance de la invención.

Típicamente, los compuestos de silicio (es decir, compuestos que contienen silicio) que pueden eliminarse de una carga de hidrocarburo mediante la presente invención son polidimetilsiloxanos y/o compuestos que contienen silicio cíclico, tales como ciclosiloxano. Más preferiblemente, uno o más ciclosiloxanos pueden eliminarse de la carga de hidrocarburo.

Generalmente, el contenido de un compuesto de silicio en una corriente de hidrocarburo recuperada, o el contenido total de compuestos de silicio en una corriente de hidrocarburo recuperada, es al menos un 15%, preferiblemente al menos un 50%, más preferiblemente al menos un 65%, e incluso más preferiblemente al menos un 85% menor que el contenido en la carga de hidrocarburo a procesar (medida en ppm).

Sin limitar las reivindicaciones de la presente invención a un mecanismo de adsorción de compuestos de Si sobre el hidróxido doble laminar, se cree que la presencia de un mayor número de hidroxilos expuestos en la superficie, obtenidos de acuerdo con las condiciones operativas reivindicadas en la presente invención, son responsables de la captura de los compuestos de Si de una manera análoga a la alúmina.

Además, se cree que la presencia de metal hidrogenante es importante para la captura de compuestos de Si cíclicos, ciclosiloxanos, de bajo peso molecular, tales como los presentes en la nafta de coque. Para adsorber compuestos poliméricos de alto peso molecular, tales como la silicona original, es posible utilizar sólidos microporosos sin ninguna funcionalidad -dichos compuestos entran en el sólido microporoso y son difíciles de eliminar. Una adsorción puramente física puede eliminar dichos compuestos de una solución. Los productos de degradación de la silicona ya no pueden ser adsorbidos por medios puramente físicos. En consecuencia, se cree que una serie de resultados presentados en la bibliografía no son válidos para el caso de los ciclosiloxanos, ya que los resultados se obtuvieron con la adsorción del polímero de silicona. En los ejemplos que ilustran la presente invención, se preparan ciclosiloxanos que son idénticos a los presentes en la nafta de coque, para ilustrar el concepto de eliminación de Si con el compuesto real.

Para demostrar la aplicación de la presente invención, tanto la producción de compuestos que son representativos de los ciclosiloxanos como su adsorción sobre la hidrotalcita adsorbente hidróxido doble laminar, se presentan en los ejemplos descritos a continuación.

Otras interpretaciones de la naturaleza y del mecanismo de adsorción no alteran la innovación proporcionada por la presente invención, que se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos, que no deben considerarse limitativos.

Ejemplos

Se utilizó un adsorbente obtenido por impregnación de Ni y Mo sobre hidrotalcita para los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de una carga de hidrocarburo que contiene Si (en forma de ciclosiloxanos)

Un cierto volumen de aceite de silicona (agente antiespumante comercial) se mantuvo en el fondo de un recipiente cerrado con calentamiento eléctrico y temperatura controlada. El recipiente se calentó a 500°C, en atmósfera inerte (libre de oxígeno) y se hizo circular continuamente una corriente de n-heptano a través del recipiente calentado. El vapor recogido del recipiente se condensó, recuperando un líquido amarillento.

La espectrometría de absorción atómica para el análisis del contenido de Si en la corriente recuperada del reactor mostró un contenido de Si de 0,4%.

La mezcla se diluyó con más n-heptano, dando como resultado nafta con un contenido de Si de 1200 ppm. Se

añadió disulfuro de dimetilo (DMDS) a la mezcla, de manera que contenía 1000 ppm de azufre, con el fin de evitar la desulfuración del Mo presente en el adsorbente.

Ejemplo 2: Preparación del adsorbente y activación

El adsorbente se preparó a partir de hidrotalcita, relación Mg:Al de 3:1. Ni y Mo se impregnaron sobre el soporte, dando como resultado un sólido que contenía 5% de MoO₃ y 1% de NiO, después de la calcinación. En primer lugar, 5 mL del adsorbente (equivalente a 3,743 g) se sometieron a sulfuración, en un reactor de lecho fijo. Se trató una mezcla de nafta de destilación directa con DMDS (10000 ppm de azufre) con LHSV de 3^{h-1} a 20 bar, relación H₂/carga de 200 NL/L y temperaturas de 230°C durante 2 h, calentando a 1°C/minuto hasta 320°C y permaneciendo en estas condiciones durante 2h. La siguiente etapa fue la activación del adsorbente: el reactor se enfrió a 140°C y luego se despresurizó hasta 0,1 MPa_g manteniendo una atmósfera inerte de N₂, con un caudal de 3 NL/h. Luego se estableció un caudal de agua de 2 mL/h y una tasa de flujo de CO₂ de 0,1 NL/min, durante 2 h. Las condiciones se mantuvieron durante 3 h. La cantidad de agua y CO₂ suministrada al sistema fue mayor que la necesaria para restaurar la fase de hidrotalcita.

Ejemplo 3: Etapa de eliminación de los compuestos de Si

La carga de hidrocarburo que contiene Si obtenida en el Ejemplo 1 se procesó en el mismo reactor que contenía el adsorbente regenerado, descrito en el Ejemplo 2.

La velocidad espacial de adición de la carga (LHSV) fue de 3^{h-1}, equivalente a 15 mL/h de carga de nafta contaminada con Si.

Las condiciones de funcionamiento preferidas fueron: temperatura 265°C, presión 2 MPa_g, caudal de H₂ 300 NL/L, caudal de H₂O 2 mL/h. La carga se procesó en el reactor, y se tomaron muestras periódicamente para el análisis de Si. Cuando el contenido de Si en el producto era igual al de la carga (1200 ppm) la unidad se detuvo.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos durante la evaluación de la eficacia del procedimiento de la presente invención, que reduce y/o elimina los contaminantes de silicio por medio del proceso de adsorción sobre hidrotalcita.

TABLA 1				
Muestras	Tiempo acumulado (h)	Contenido en Si del producto (ppm)	100x Si/catalizador (%)	100xSiO₂/catalizador (%)
1	0,00	0	0,00	0,00
2	8,00	110	2,57	5,50
3	23,75	180	7,23	15,47
4	27,75	760	8,05	17,22
5	31,75	990	8,41	18,00
6	47,75	1000	9,33	19,97
7	95,75	1200	10,68	22,85

En el momento indicado en la tabla, se extrajo una muestra del efluente y se analizó el contenido de Si. Se supuso que el contenido medio de Si en el producto recogido en un intervalo dado sería igual al valor medio de los resultados de los análisis anteriores y actuales. Por lo tanto, se calculó la masa de Si eliminada, y el contenido medio de contaminante acumulado en el adsorbente, expresado como Si o SiO₂.

Los resultados muestran una alta capacidad de adsorción en el presente procedimiento, hasta un 22,85% de SiO₂ en el lecho del catalizador en condiciones de saturación del catalizador.

El adsorbente en el presente procedimiento no es una alúmina, pero es capaz de adsorber mayores cantidades de Si que los catalizadores soportados sobre alúminas con gran área superficial, especialmente preparados para este fin.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para eliminar un compuesto de silicio de una corriente de hidrocarburo, en el que el proceso comprende las siguientes etapas:

a) activar un adsorbente poniéndolo en contacto con H₂O y CO₂ a una temperatura de 80°C a 360°C, preferiblemente de 110°C a 220°C, más preferiblemente de 120°C a 160°C y presión de 0,05 a 5,0 MPa_g, preferiblemente de 0,05 a 2,0 MPa_g, más preferiblemente de 0,05 a 0,2 MPa_g, donde dicho adsorbente comprende una mezcla de:

(I) un hidróxido doble laminar, preferiblemente hidrotalcita, típicamente obtenible mezclando óxidos de metales divalentes y trivalentes, preferiblemente MgO y Al₂O₃, y

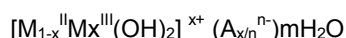
(II) un metal del grupo VI-B o del grupo VIII;

b) poner en contacto una carga de hidrocarburo, que tiene típicamente un contenido de un compuesto de silicio, con el adsorbente a una temperatura de 80°C a 360°C, preferiblemente de 160°C a 320°C, más preferiblemente de 220°C a 280°C, a una presión en el intervalo de 0,5 a 5,0 MPa_g, preferiblemente de 1,5 a 3,0 MPa_g, y en el que las condiciones son, típicamente, mantenibles por o para una relación H₂/carga de 10 a 1000 Nm³ de gas/m³ de carga, más preferiblemente de 50 a 500 Nm³ de gas/m³ de carga, y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20h⁻¹, preferiblemente de 2 a 5 h⁻¹;

c) mantener dicho adsorbente en estado de hidróxido mixto laminar, mediante adición continua de H₂O, en el que el caudal de H₂O es de 0,01% a 100%, preferiblemente de 0,1% a 20%, más preferiblemente de 0,1% a 10% del volumen de la carga de hidrocarburo que se está procesando;

d) recuperar la corriente de hidrocarburo, que está libre de compuestos de silicio o tiene contenido de compuesto de silicio que es menor que el de la carga de hidrocarburo.

2. Procedimiento según la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el hidróxido doble laminar, después de la etapa de activación, tiene la fórmula:



en la que: M^{II} es un catión divalente, seleccionado entre Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga y M^{III} es un catión trivalente seleccionado entre Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y La; Aⁿ⁻ representa un anión de valencia n-, seleccionado de entre CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻, Cl⁻, acetato, oxalato; x tiene un valor de entre 0,1 y 0,5 y m es menor que 0,625.

3. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición del adsorbente incluye, en estado hidratado, un hidróxido doble laminar de Mg y Al, siendo preferiblemente la relación molar Mg/Al en el sólido de 10 a 2, más preferiblemente 3/1.

4. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el metal del grupo VI-B es Mo.

5. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido del metal hidrogenante del grupo VI - B en el adsorbente es inferior al 20%.

6. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adsorbente más el metal del grupo VI-B son promovidos por un metal del grupo VIII, siendo preferiblemente el metal del grupo VIII Ni.

7. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido del metal hidrogenante del grupo VI-B más el metal del grupo VIII en el adsorbente es inferior al 20%.

8. Procedimiento según la Reivindicación 3, **caracterizado porque** el metal está en forma de sulfuro durante el procesamiento de la carga de hidrocarburo.

9. Procedimiento según la Reivindicación 6, **caracterizado porque** los metales del grupo VI-B y VIII se encuentran en la condición de sulfuro durante el procesamiento de la carga de hidrocarburo.

10. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la etapa de activación del adsorbente se lleva a cabo durante el inicio del procesamiento de la carga de hidrocarburo.
- 5 11. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se mantiene en la etapa de activación (i) una presión parcial de CO₂ de 0,02 a 0,5 MPa, y/o (ii) una presión parcial de H₂O de 0,02 a 0,5 MPa.
- 10 12. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la duración de la etapa de activación del adsorbente es el tiempo necesario para la formación de la fase hidróxido doble laminar.
- 15 13. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** durante la etapa de captura se mantiene una presión parcial de CO₂ de 0 a 0,5 MPa.
- 20 14. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contacto entre la corriente de hidrocarburo y el adsorbente se promueve en un reactor seleccionado de entre un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado, un reactor de lecho de arrastre y un reactor de mezcla (lodo).
- 25 15. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adsorbente se carga en un lecho fijo, ya sea antes o después de un catalizador de hidrofinado.
- 30 16. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adsorbente se mezcla en un lecho con un catalizador de hidrofinado.
17. Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de hidróxido doble laminar en el adsorbente es superior al 50% en peso, preferiblemente superior al 65% en peso, más preferiblemente superior al 85% en peso.