

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 485**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01) **B01J 20/06** (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)
B01J 23/24 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2014 E 14305832 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2816093**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de arsénico de una carga de hidrocarburos**

30 Prioridad:

21.06.2013 FR 1355932

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MARION, MARIE-CLAIRE;
LEFLAIVE, PHILIBERT y
PUCCI, ANNICK**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 674 485 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 eliminación de arsénico de una carga de hidrocarburos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar, mediante captación, el arsénico presente en una carga de hidrocarburos.

Estado de la técnica

10 Los petróleos crudos, según su origen, pueden contener numerosos compuestos metálicos como trazas, generalmente presentes en forma de complejos organometálicos.

15 Estos compuestos organometálicos son venenos para los catalizadores usados en los procedimientos de transformación del petróleo. En particular, estos envenenan los catalizadores de hidrotratamiento y de hidrogenación al depositarse progresivamente sobre la superficie activa de estos catalizadores. Los compuestos metálicos se encuentran principalmente en las fracciones pesadas procedentes de la destilación de petróleo crudo (níquel, vanadio, arsénico, mercurio) o, incluso, en los condensados de gas natural (mercurio, arsénico).

20 Los tratamientos por craqueo, térmicos o catalíticos, de fracciones de hidrocarburos, por ejemplo, el craqueo con vapor de los mismos en fracciones de hidrocarburos más ligeros y olefínicos o aromáticos, pueden permitir la eliminación de determinados metales (por ejemplo níquel, vanadio...). Por el contrario, ciertos otros metales, en particular el arsénico, que pueden formar compuestos volátiles, se encuentran, al menos en parte, en las fracciones más ligeras y pueden, por esta razón, envenenar los catalizadores de los procedimientos de transformación de estas fracciones, tales como los catalizadores de hidrogenación selectiva o de hidrosulfuración.

25 Son conocidos procedimientos anteriores para eliminar el arsénico en hidrocarburos en fase líquida; se llevan a cabo particularmente en presencia de masas sólidas, las cuales pueden ser denominadas indistintamente: masa de adsorción, de captación, de atrapado, de extracción, de transferencia de metales. Por ejemplo, la patente US 4 046 674 describe un procedimiento de desarsenificación de petróleo de esquisto que usa una masa de captación que comprende níquel y molibdeno en forma de sulfuros depositados sobre un soporte, por ejemplo una alúmina.

30 La solicitud de patente FR 2617497 recomienda para la desarsenificación de una carga de hidrocarburos el uso de un procedimiento en el que se hace pasar la carga con hidrógeno en contacto con una masa de captación que contiene níquel, un 50 % en peso del cual está al menos en estado metálico, a una temperatura de 110 a 280 °C y a una presión de 1 a 100 bar (0,1 - 10 MPa).

35 La solicitud de patente FR 2617497 divulga un procedimiento para la eliminación del arsénico de cargas de hidrocarburos líquidas a una temperatura comprendida entre 0 y 100 °C, a baja presión, en ausencia total de hidrógeno y en presencia de una masa de captación que contiene al menos un sulfuro o un óxido de cobre depositado sobre un soporte. El documento FR 2673191 se refiere a un procedimiento de eliminación de arsénico de una carga de hidrocarburos que comprende poner en contacto dicha carga con dos masas de captación.

40 No obstante, sigue existiendo en las refinerías la necesidad de procedimientos de desarsenificación que sean eficaces y que usen cantidades lo más pequeñas posibles de masas de captación. Un objeto de la invención es proponer un procedimiento alternativo de desarsenificación eficaz que se pueda llevar a cabo particularmente con un caudal de tratamiento lo más elevado posible.

Resumen de la invención

50 La invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. De forma sorprendente, el solicitante ha constatado que la secuencia específica de las masas de captación o el uso de una mezcla de masas de captación mencionada anteriormente permite una eliminación del arsénico de forma particularmente eficaz y con velocidades espaciales horarias relativas a los volúmenes de las masas de captación elevadas, es decir, superiores a 4 h⁻¹, preferentemente superiores a 6 h⁻¹, incluso superiores a 10 h⁻¹. El procedimiento de acuerdo con la invención permite así producir efluentes con bajo contenido de arsénico caudal usando una menor cantidad de catalizadores para un mismo caudal de carga que se ha de tratar, de ahí el interés no despreciable desde el punto de vista económico, para la gestión de una refinería.

60 De acuerdo con una realización, la etapa a) se efectúa antes de la etapa b) y dichas etapas se llevan a cabo en una primera y una segunda zonas de reacción, respectivamente, comprendidas en un primer y un segundo reactores. En ese caso, los reactores se pueden operar en lecho fijo, en lecho móvil o en lecho en ebullición.

65 Como alternativa, cuando la etapa a) se efectúa antes de la etapa b), dichas etapas se llevan a cabo respectivamente en una primera y una segunda zonas de reacción, comprendidas en un mismo reactor de lecho fijo.

De acuerdo con otra realización, la etapa a) se efectúa simultáneamente a la etapa b) y dichas etapas se llevan a cabo en un reactor que incluye una zona de reacción que comprende una mezcla de la primera y la segunda masas de captación.

5 Preferentemente, el contenido de metal M1 está comprendido entre un 3 y un 12 % en peso, el contenido de metal M2 está comprendido entre un 1 y un 15 % en peso, y el contenido de metal M3 está comprendido entre un 5 y un 18 % en peso, con respecto al peso total de la primera masa de captación.

10 De forma preferente, la primera masa de captación presenta una relación molar de los metales M2/M3 comprendida entre 0,05 y 2.

15 De acuerdo con la invención, el metal M1 es molibdeno, el metal M2 es cobalto y el metal M3 es níquel. Preferentemente, la segunda masa de captación tiene un contenido de níquel comprendido entre un 5 y un 50 % en peso de NiO con relación al peso total de la segunda masa de captación en forma de óxido antes de la sulfuración.

De forma ventajosa, los metales M1, M2 y M3 de la primera masa de captación están asimismo sulfurados.

20 Preferentemente, la relación molar entre el azufre (S) presente en la primera masa de captación y el conjunto de los metales M1, M2 y M3, es al menos igual al 60 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total de cada elemento en sulfuro, de forma proporcional a las fracciones molares relativas de cada metal.

Preferentemente, la relación molar entre el azufre (S) presente en la segunda masa de captación y el níquel es al menos igual al 60 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total del níquel.

25 La relación del volumen de la primera masa de captación con respecto al volumen de la segunda masa de captación está comprendida generalmente entre 0,2 y 5, preferentemente comprendida entre 0,2 y 2.

30 La invención se refiere también a un procedimiento de tratamiento de una carga de hidrocarburos que comprende un procedimiento de eliminación de arsénico de acuerdo con la invención en el que el efluente con un contenido reducido de arsénico es tratado en una etapa de hidrotreatmento catalítico. Por ejemplo, la etapa de hidrotreatmento es una hidrodesulfuración.

Descripción detallada de la invención

35 En la presente descripción, el término "masa de captación" puede ser reemplazado indistintamente por términos equivalentes tales como: masa de adsorción, de atrapado, de extracción, o de transferencia de metales.

La carga de hidrocarburos

40 La carga de hidrocarburos que puede ser tratada mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es una carga al menos parcialmente líquida a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

45 Por ejemplo, la carga de hidrocarburos que se va a tratar es una gasolina de craqueo catalítico procedente de unidades de craqueo catalítico, de craqueo térmico, o de craqueo con vapor. El procedimiento se puede aplicar igualmente al tratamiento de mezclas de gasolinas de destilación directa, que pueden contener metales pesados procedentes del crudo, con gasolinas de craqueo que comprenden monoolefinas y diolefinas. La carga de hidrocarburos puede contener hasta 2 ppm en peso de arsénico.

50 Por ejemplo, la carga de hidrocarburo que se va a tratar es una gasolina de craqueo catalítico que comprende entre un 5 % y un 60 % en peso de monoolefinas, entre 50 ppm y 6000 ppm de compuestos de azufre y entre 10 y 1000 ppb de arsénico.

55 En el contexto de la invención, el arsénico presente puede estar en forma de arsinas de fórmula general AsR_3 , en la que R es un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarbonado tal como metilo, etilo, propilo o fenilo.

Etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención

60 El procedimiento de acuerdo con la invención, por tanto, implementa una etapa a) que consiste en poner en contacto la carga de hidrocarburos y el hidrógeno con una primera masa de captación.

65 Esta puesta en contacto se efectúa a una temperatura de operación comprendida entre 30 y 400 °C, a una presión de operación comprendida entre 0,2 y 5 MPa, con una relación del caudal de hidrógeno respecto al caudal de la carga de hidrocarburos comprendida entre 2 y 800 Nl/l y a una velocidad espacial horaria relativa al volumen de la primera masa de captación comprendida entre 4 y 50 h⁻¹. Preferentemente, la temperatura de operación está comprendida entre 200 y 400 °C, la relación del caudal de hidrógeno respecto al caudal de la carga de hidrocarburos

está comprendida entre 50 y 800 NI/l y la velocidad espacial horaria relativa al volumen de la primera masa de captación está comprendida entre 6 y 40 h⁻¹.

5 De acuerdo con una realización muy preferente, la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de operación comprendida entre 200 y 400 °C, a una presión de operación comprendida entre 0,2 y 5 MPa, con una relación del caudal de hidrógeno respecto al caudal de la carga de hidrocarburos comprendida entre 50 y 800 NI/l y a una velocidad espacial horaria relativa al volumen de la primera masa de captación comprendida entre 10 y 25 h⁻¹.

10 Preferentemente, se realiza la implementación mediante inyección de la carga de hidrocarburos que se va a tratar y del hidrógeno en un reactor que contiene dicha masa de captación, siendo el reactor de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho en ebullición, preferentemente en un reactor de lecho fijo. La primera masa de captación comprende al menos un metal M1 del grupo VIB y al menos dos metales M2 y M3 del grupo VIII depositados sobre un soporte poroso. La relación molar de los metales (M2+M3)/M1 está comprendida entre 1 y 6, el contenido del metal M1 del grupo VIB en forma de óxido está comprendido entre un 3 y un 14 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación, el contenido del metal M2 del grupo VIII en forma de óxido está comprendido entre un 1 y un 20 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación, y el contenido del metal M3 del grupo VIII en forma de óxido está comprendido entre un 5 y un 28 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación.

20 La masa de captación de la etapa a) de acuerdo con la invención presenta ventajosamente una relación molar de los metales M2/M3 comprendida entre 0,05 y 2, preferentemente entre 0,08 y 1,5, aún más preferentemente entre 0,08 y 1,25.

25 Preferentemente, la relación molar de los metales (M2+M3)/M1 de la primera masa de captación está comprendida entre 1 y 5, preferentemente entre 1 y 4,5, más preferentemente entre 1,5 y 4.

30 Preferentemente, el contenido del metal M1 del grupo VIB en forma de óxido está comprendido entre un 3 y un 12 % en peso con relación al peso total de la masa de captación, preferentemente entre un 4 y un 10 % en peso y, más preferentemente, entre un 4 y un 9 % en peso.

35 Preferentemente, el contenido del metal M2 del grupo VIII en forma de óxido está comprendido entre un 1 y un 15 % en peso con relación al peso total de la masa de captación, preferentemente entre un 1 y un 10 % en peso, más preferentemente entre un 1 y un 9 % en peso e, incluso más preferentemente, entre un 2 y un 5 % en peso.

40 Preferentemente, el contenido del metal M3 del grupo VIII en forma de óxido está comprendido entre un 5 y un 18 % en peso con relación al peso total de la masa de captación, preferentemente entre un 5 y un 15 % en peso, más preferentemente entre un 7 y un 15 % en peso e, incluso más preferentemente, entre un 9 y un 15 % en peso. El metal M1 es molibdeno, el metal M2 es cobalto y el metal M3 es níquel.

45 La primera masa de captación puede comprender un dopante tal como el fósforo. El contenido de fósforo en forma de óxido está comprendido entre un 0,2 y un 6 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación, preferentemente comprendido entre un 0,3 y un 5 % en peso, más preferentemente entre un 0,4 y un 4 % en peso.

50 Los metales de la primera masa de captación se depositan sobre un soporte mineral amorfo seleccionado entre el grupo constituido por alúminas, sílice, sílices-alúminas, carburo de silicio, óxidos de titanio solos o combinados con alúmina o sílice-alúmina, óxidos de magnesio solos o combinados con alúmina o sílice-alúmina. Preferentemente, el soporte se selecciona entre el grupo constituido por alúminas, sílice y sílices-alúminas. De forma muy preferente, el soporte está constituido esencialmente por al menos una alúmina, es decir, comprende al menos un 51 % en peso, preferentemente al menos un 60 % en peso, más preferentemente al menos un 80 % en peso, incluso al menos un 90 % en peso de alúmina.

55 La alúmina puede ser de diferentes formas cristalinas como, por ejemplo, alúmina alfa, alúmina beta, alúmina gamma, alúmina delta, alúmina eta, alúmina theta, bohemita o mezclas de las mismas. La superficie específica del soporte está comprendida entre 70 y 350 m²/g, preferentemente entre 100 y 300 m²/g, más preferentemente entre 130 y 250 m²/g. La superficie específica se mide mediante la técnica BET (norma ASTM D3663) bien conocida por el experto en la técnica.

60 La porosidad del soporte es tal que este posee un volumen poroso comprendido entre 0,4 y 1,4 cm³/g, preferentemente comprendido entre 0,5 y 1,3 cm³/g. El volumen poroso se mide mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de contacto de 140°.

65 Los metales se depositan sobre el soporte según técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo mediante impregnación a partir de una solución de precursores de metales, preferentemente mediante impregnación a partir de soluciones acuosas de precursores de metales. La impregnación se puede efectuar, por ejemplo, según una forma conocida de impregnación seca en la que se introduce la cantidad de elementos deseada en forma de

sales solubles en el disolvente seleccionado, por ejemplo agua desmineralizada, a fin de llenar la porosidad del soporte lo más precisamente posible. El soporte así llenado con la solución se seca preferentemente.

5 Los metales se pueden depositar mediante impregnación conjunta o mediante adiciones sucesivas. De forma preferente, M1 y M2 inicialmente y M3 después, o M3 inicialmente y M1 + M2 después. Se puede añadir fósforo a las soluciones de impregnación. Cuando el metal del grupo VIII es cobalto, se usa ventajosamente como precursor nitrato de cobalto, hidróxido de cobalto o carbonato de cobalto. Cuando el metal del grupo VIII es níquel, se usa ventajosamente como precursor nitrato de níquel, hidróxido de níquel o carbonato de níquel. Cuando el metal del grupo VIB es molibdeno, se usa ventajosamente como precursor heptamolibdato de amonio u óxido de molibdeno.

10 Cuando el fósforo está presente en la fase activa de la primera masa de captación, se usa ventajosamente como precursor el ácido fosfórico. Se puede usar igualmente cualquier sal conocida por el experto en la técnica que presente una solubilidad suficiente en solución acuosa y que se pueda descomponer durante una etapa de secado o cualquier tipo de tratamiento oxidante.

15 Tras la introducción de los metales de los grupos VIII y VIB y, opcionalmente, el fósforo, la masa de captación se somete preferentemente a un tratamiento térmico. Este tratamiento tiene como objetivo transformar los precursores moleculares de los metales en la fase de óxido. En este caso, se trata de un tratamiento oxidante aunque se puede efectuar igualmente un simple secado del adsorbente catalítico. Preferentemente, la primera masa de captación es sometida a un tratamiento de calcinación, previamente a su uso en el procedimiento de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención. Dicho tratamiento de calcinación se lleva a cabo ventajosamente al aire o en oxígeno diluido a una temperatura comprendida entre 200 °C y 550 °C, preferentemente entre 300 °C y 500 °C.

25 Tras la calcinación, los metales depositados sobre el soporte se encuentran en forma de óxido. De forma ventajosa, la masa de captación calcinada se somete adicionalmente a un tratamiento de sulfuración antes de su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención. La sulfuración se realiza en un medio sulforreductor, es decir, en presencia de H₂S e hidrógeno, a fin de transformar los óxidos metálicos en sulfuros de metales de transición tales como MoS₂, Ni₃S₂ y Co₉S₈. La sulfuración se efectúa inyectando en la masa de captación un flujo que contiene H₂S e hidrógeno, o bien un compuesto de azufre que se puede descomponer en H₂S en presencia de la masa de captación y el hidrógeno. Los polisulfuros tal como el disulfuro de dimetilo son precursores del H₂S usados habitualmente para la sulfuración. La temperatura se ajusta de modo que el H₂S reaccione con los óxidos metálicos para formar sulfuros metálicos. Esta sulfuración se puede efectuar *in situ* o *ex situ* (dentro o fuera del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de captación) a temperaturas comprendidas entre 200 y 600 °C y, más preferentemente, entre 300 y 500 °C. Preferentemente, los metales están sustancialmente sulfurados. Se considera que un metal está sustancialmente sulfurado cuando la relación molar entre el azufre (S) presente en la masa de captación y dicho metal es al menos igual al 60 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total del metal considerado.

$(S/metal)_{\text{masa de captación}} \geq 0,6 \times (S/metal)_{\text{teórica}}$ con:

40 - $(S/metal)_{\text{masa de captación}}$: relación molar entre el azufre (S) y el metal presente en la masa de captación.
- $(S/metal)_{\text{teórica}}$: relación molar entre el azufre y el metal correspondiente a la sulfuración total del metal en sulfuro.

Esta relación molar teórica varía dependiendo del metal considerado:

45 - $(S/CO)_{\text{teórica}} = 8/9$
- $(S/Ni)_{\text{teórica}} = 2/3$
- $(S/Mo)_{\text{teórica}} = 2/1$

50 Puesto que la primera masa de captación comprende varios metales, la relación molar entre el S presente en la masa de captación y el conjunto de los metales M1, M2 y M3, es al menos igual al 60 %, más preferentemente al menos igual al 80 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total de cada elemento en sulfuro, efectuándose el cálculo de forma proporcional a las fracciones molares relativas de cada metal.

55 Etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención

La etapa b) del procedimiento de desarsenificación de acuerdo con la invención consiste en poner en contacto la carga de hidrocarburos e hidrógeno con una segunda masa de captación que comprende un soporte sobre el que se deposita níquel y cuyo contenido en peso de níquel, expresado en óxido NiO, con relación al peso total de la masa de captación en forma de óxido antes de la sulfuración es de al menos un 5 % en peso, preferentemente comprendido entre un 5 y un 50 % en peso y, más preferentemente, comprendido entre un 10 y un 30 % en peso.

La segunda masa de captación se usa en forma sulfurada, es decir, la relación molar entre el azufre (S) presente en la segunda masa de captación y el níquel elemental es al menos igual al 60 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total del níquel.

$$(S/Ni)_{\text{masa de captación}} \geq 0,6 \times (S/Ni)_{\text{teórica}}$$

con:

- $(S/Ni)_{\text{masa de captación}}$: relación molar entre el azufre (S) y el níquel elemental presente sobre el adsorbente catalítico.
- $(S/Ni)_{\text{teórica}}$: relación molar entre el azufre y el níquel elemental correspondiente a la sulfuración total del níquel en sulfuro, que es igual a 2/3.

Preferentemente, la relación molar entre el azufre (S) presente en la segunda masa de captación y el níquel elemental es al menos igual al 80 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total del níquel.

El soporte es un soporte poroso que se puede seleccionar entre el carbón, carbón activado, coque, sílice, alúminas, sílices-alúminas, silicatos, aluminatos y silicoaluminatos (zeolíticos, por ejemplo). Preferentemente, el soporte es una alúmina α o γ , o una mezcla de las dos.

El soporte presenta un volumen poroso total, medido mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de contacto de 140° , comprendido generalmente entre 0,2 y 1,2 ml/g, preferentemente comprendido entre 0,5 y 1,2 ml/g.

Por otro lado, el soporte utilizado tiene generalmente una superficie específica, determinada de acuerdo con el método ASTM D3663, comprendida entre 10 y 300 m^2/g y, preferentemente, comprendida entre 50 y 200 m^2/g .

Como alternativa, la masa de captación puede contener asimismo otros elementos denominados "promotores", que se seleccionan en el grupo formado por P, Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn y Mo. Los elementos "promotores" se presentan preferentemente con un contenido comprendido entre un 0,1 y un 2 % en peso con relación al peso total de la masa de captación.

La segunda masa de captación se puede preparar mediante un método que comprende:

- i) la incorporación de al menos un compuesto de níquel a un soporte tal como el definido anteriormente;
- ii) el secado y la calcinación opcionales del producto obtenido en la etapa (i) de modo que se transforme, al menos en parte, el compuesto o compuestos de níquel que contiene en óxido de níquel;
- iii) la puesta en contacto del producto obtenido en la etapa (ii), o en la etapa (i) si no hay etapa (ii), con azufre o un compuesto que contiene azufre a fin de sulfurar el níquel depositado sobre el soporte.

La incorporación del níquel sobre el soporte se puede efectuar mediante cualquier método conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, mediante impregnación con una solución acuosa que contiene una sal de níquel soluble en agua, por ejemplo, nitrato, formiato, acetato o acetilacetato de níquel. El nitrato es generalmente preferente debido a su solubilidad muy elevada. La incorporación de la sal de níquel se puede efectuar, por ejemplo, mediante impregnación "en seco" (llenado de la porosidad del soporte con un volumen de líquido igual al volumen poroso del soporte) a partir de una solución de nitrato de níquel.

El secado que permite eliminar toda o una parte del agua introducida durante la impregnación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 50 y 250 $^\circ\text{C}$, más preferentemente comprendida entre 70 y 200 $^\circ\text{C}$. El secado se puede efectuar al aire o en una atmósfera inerte (nitrógeno, por ejemplo).

El soporte impregnado de níquel y secado se calcina después preferentemente en un flujo de gas, preferentemente al aire. La temperatura de calcinación está comprendida generalmente entre 150 $^\circ\text{C}$ y 450 $^\circ\text{C}$, preferentemente comprendida entre 200 $^\circ\text{C}$ y aproximadamente 400 $^\circ\text{C}$. La duración de la calcinación está comprendida generalmente entre 0,5 horas y 24 horas, preferentemente de 1 hora a 12 horas. La etapa de calcinación se puede efectuar usando etapas constantes de temperatura hasta la temperatura de ajuste máxima definida.

La etapa de sulfuración (iii) se efectúa en un medio sulforreductor a fin de transformar el óxido de níquel en sulfuros de níquel. La sulfuración se efectúa inyectando en la masa de captación un flujo que contiene H_2S e hidrógeno, o bien un compuesto de azufre (por ejemplo, los polisulfuros) que se puede descomponer en H_2S en presencia de la masa de captación e hidrógeno. La temperatura de la sulfuración se ajusta de modo que el H_2S reaccione con el óxido de níquel para formar sulfuros de níquel. Esta sulfuración se puede efectuar *in situ* o *ex situ* (dentro o fuera del reactor en el que tiene lugar la segunda etapa de captación) a temperaturas comprendidas entre 200 y 600 $^\circ\text{C}$ y, más preferentemente, entre 300 y 500 $^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la invención, la puesta en contacto de la etapa b) se efectúa en las condiciones siguientes:

- una temperatura comprendida entre 30 y 400 $^\circ\text{C}$, preferentemente comprendida entre 200 y 400 $^\circ\text{C}$;
- una presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa;

- una velocidad espacial horaria relativa al volumen de la segunda masa de captación comprendida entre 4 y 50 h^{-1} , preferentemente comprendida entre 6 y 40 h^{-1} , más preferentemente comprendida entre 10 y 25 h^{-1} .
- una relación H_2/carga comprendida entre 2 y 800 NI/l, preferentemente comprendida entre 50 y 800 NI/l.

5 En una primera realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa a) se lleva a cabo antes de la etapa b) y dichas etapas se efectúan ya sea en dos reactores dispuestos en serie, ya sea en un solo reactor que contiene al menos dos lechos fijos que comprenden, respectivamente, la primera y la segunda masas de captación.

10 Cuando las etapas a) y b) se efectúan en dos reactores distintos, estos reactores pueden ser de lecho fijo, de lecho móvil, de lecho en ebullición, preferentemente de lecho fijo.

15 Cuando las etapas a) y b) se llevan a cabo en un mismo reactor que comprende dos lechos fijos de masas de captación, el reactor está diseñado de modo que la carga de hidrocarburos que se va a purificar encuentre un primer lecho fijo que contiene la primera masa de captación y después un segundo lecho fijo que contiene la segunda masa de captación. Cabe señalar que los dos lechos fijos se pueden disponer sucesivamente de modo que exista o no un espacio entre los dos lechos fijos.

20 Como alternativa, en una segunda realización, las etapas a) y b) se efectúan simultáneamente en un mismo reactor, por ejemplo de lecho fijo, de lecho móvil o de lecho en ebullición, que comprende una zona de reacción que incluye una mezcla de la primera y la segunda masas de captación.

De acuerdo con la invención, la relación del volumen de la primera masa de captación con respecto al volumen de la segunda masa de captación está comprendida generalmente entre 0,2 y 5, preferentemente entre 0,2 y 2.

25 Los procedimientos de acuerdo con la invención están particularmente adaptados para pretratar una carga que contiene arsénico antes de una etapa de hidrotatamiento catalítico, preferentemente una etapa de hidrodesulfuración, a fin de mantener la vida útil del catalizador de hidrotatamiento que es desactivado generalmente por el arsénico.

30 Cuando se emplean los procedimientos de eliminación de arsénico de acuerdo con la invención como pretratamiento de la carga de hidrocarburos, antes de una etapa de hidrodesulfuración que usa un lecho de catalizador de hidrodesulfuración, la relación de volumen de la primera masa y la segunda masa de captación con respecto al volumen de catalizador de hidrodesulfuración, está comprendida generalmente entre 0,04 y 0,5.

35 Por otro lado, cuando las etapas de pretratamiento y de hidrodesulfuración emplean un reactor de tipo lecho fijo, estas dos etapas se pueden llevar a cabo en el mismo reactor con la condición de que los lechos que contienen respectivamente las primera y segunda masas de captación estén dispuestos de modo que la carga que se va a tratar encuentre primero los lechos de las masas de captación antes del lecho de catalizador de hidrodesulfuración.

40 Como alternativa, las primera y segunda masas de captación están mezcladas en un mismo lecho, dispuesto aguas arriba del lecho de catalizador de hidrodesulfuración con respecto al sentido de introducción de la carga que se va a tratar.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención.

45

Ejemplos

Preparación de una masa de captación A con níquel

50 La masa de captación A se prepara mediante una doble impregnación seca de una solución acuosa preparada a partir de nitrato de níquel, siendo el volumen de la solución que contiene el metal igual al volumen poroso de la masa de soporte.

55 El soporte es una alúmina de transición que presenta una superficie específica de $135 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $1,12 \text{ cm}^3/\text{g}$. La superficie específica del soporte se mide mediante el método BET (norma ASTM D3663) y el volumen poroso se determina mediante porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de contacto de 140° .

60 El soporte impregnado de níquel se seca a continuación durante 12 horas a 120°C y después se calcina al aire a 500°C durante 2 horas.

La masa de captación A tras la calcinación tiene un contenido de níquel, expresado en NiO, del 18 % con relación al peso total de la masa de captación.

65

Preparación de una masa de captación B que comprende níquel, cobalto y molibdeno

Como en el caso de la masa de captación A, el soporte utilizado para la masa de captación B es una alúmina de transición que presenta una superficie específica de $135 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen poroso de $1,12 \text{ cm}^3/\text{g}$. La masa de captación B que contiene a la vez níquel, cobalto y molibdeno se prepara mediante impregnación seca en dos etapas. La primera etapa consiste en la impregnación seca de una solución acuosa de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto, siendo el volumen de la solución que contiene los metales rigurosamente igual al volumen poroso de la masa de soporte. Las concentraciones de los precursores de la solución acuosa se ajustan para depositar sobre el soporte los contenidos en peso deseados. El soporte impregnado de molibdeno y cobalto se seca a continuación durante 12 horas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ y después se calcina al aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. La segunda etapa permite la impregnación seca de una solución acuosa de nitrato de níquel, siendo el volumen de la solución que contiene el metal rigurosamente igual al volumen poroso de la masa de soporte. La concentración del precursor de la solución acuosa se ajusta para depositar sobre el soporte los contenidos en peso deseados. El sólido se seca a continuación durante 12 horas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ y después se calcina al aire a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Al final de la calcinación, se obtiene una masa de captación B que tiene los contenidos expresados en % en peso con relación al peso total de la masa de captación, de un 3 % en peso de CoO , un 10 % en peso de NiO y un 15 % en peso de MoO_3 .

Evaluación de los rendimientos del procedimiento de captación del arsénico de acuerdo con la invención

A continuación se procede a la evaluación de los rendimientos del procedimiento de captación del arsénico de acuerdo con la invención en una fracción de gasolina procedente de un procedimiento de craqueo catalítico que tiene una temperatura de ebullición comprendida entre 50 y $245 \text{ }^\circ\text{C}$, que contiene 360 ppm en peso de azufre y que está dopada con un compuesto que contiene arsénico (trifenil arsina) para alcanzar una concentración de 3000 ppb en peso de arsénico.

En el ejemplo 1 (comparativo), la gasolina se trata en una unidad piloto equipada con un reactor tubular que comprende dos lechos fijos de 10 ml de masas de captación A, a una temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, a una presión total de 2 MPa con una velocidad espacial horaria (VVH) total de 10 h^{-1} (es decir una VVH de 20 h^{-1} para cada uno de los lechos de los catalizadores) y una relación H_2/carga igual a 300 NI/l.

Antes de efectuar la reacción, la masa de captación A se sulfura a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en una mezcla de gases ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$) a (85/15) % v/v.

En el ejemplo 2 (de acuerdo con la invención), la gasolina se trata en las mismas condiciones de operación que las del ejemplo 1 con la excepción de que el reactor tubular está equipado con dos lechos fijos de 10 ml de masas de captación A y B. Los lechos se disponen en el reactor de modo que la gasolina se ponga en contacto en primer lugar con la masa de captación B (1.º lecho) y después con la masa de captación A (2.º lecho). Antes de llevar a cabo la reacción, las masas de captación A y B se sulfuran igualmente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en una mezcla de gases ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$) a (85/15) % v/v.

La tabla 1 resume las condiciones de operación de los ejemplos 1 y 2.

Tabla 1

	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)
1.º lecho fijo	Masa de captación A (18 % en peso de NiO / peso total de la masa de captación)	Masa de captación B (3% en peso de CoO , 10 % en peso de NiO y 15 % en peso de MoO_3 / peso total de la masa de captación)
2.º lecho fijo	Masa de captación A (18 % en peso de NiO / peso total de la masa de captación)	Masa de captación A (18 % en peso de NiO / peso total de la masa de captación)
Temperatura	$250 \text{ }^\circ\text{C}$	$250 \text{ }^\circ\text{C}$
Presión total	2 MPa	2 MPa
VVH total	10 h^{-1}	10 h^{-1}
Relación H_2/carga	300 NI/l	300 NI/l

La cantidad de arsénico en la carga y en los efluentes que salen del reactor se mide mediante absorción atómica. Estos valores permiten calcular de este modo los rendimientos de captación del arsénico (HDAs).

La tabla 2 siguiente indica el tiempo de penetración que se corresponde con el tiempo al inicio del cual el contenido de arsénico en el efluente es superior o igual al 1 % del contenido de arsénico en la carga ($C/C_0 \geq 1 \text{ } \%$ p/p).

Tabla 2

	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)
Tiempo de penetración (h)	52	490

5 Los resultados muestran que el procedimiento de acuerdo con la invención, al usar la secuencia específica de masas de captación, permite captar más arsénico que el procedimiento no de acuerdo con la invención; esto se traduce en un tiempo de penetración multiplicado por aproximadamente 9,4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de eliminación de arsénico de una carga de hidrocarburos al menos parcialmente líquida a temperatura ambiente y a presión atmosférica, que comprende al menos las etapas siguientes:
- 5 a) poner en contacto la carga de hidrocarburos, hidrógeno y una primera masa de captación que comprende un soporte y al menos un metal M1 del grupo VIB y al menos dos metales M2 y M3 del grupo VIII, estando la relación molar de los metales (M2+M3)/M1 comprendida entre 1 y 6, estando el contenido del metal M1 del grupo VIB en forma de óxido comprendido entre un 3 y un 14 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación, estando el contenido del metal M2 del grupo VIII en forma de óxido comprendido entre un 1 y un 20 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación, y estando el contenido del metal M3 del grupo VIII en forma de óxido comprendido entre un 5 y un 28 % en peso con relación al peso total de la primera masa de captación, en el que el metal M1 es molibdeno, el metal M2 es cobalto y el metal M3 es níquel, realizándose la puesta en contacto de la etapa a) a una temperatura comprendida entre 30 y 400 °C, a una presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa, con una velocidad espacial horaria relativa al volumen de la primera masa de captación comprendida entre 4 y 50 h⁻¹ y con un caudal de hidrógeno comprendido entre 2 y 800 litros por litro de carga;
- 10 b) poner en contacto la carga de hidrocarburos, hidrógeno y una segunda masa de captación en forma de sulfuro que comprende un soporte y níquel, siendo el contenido de níquel de al menos un 5 % en peso de NiO con relación al peso total de la segunda masa de captación en forma de óxido antes de la sulfuración, realizándose la puesta en contacto de la etapa b) a una temperatura comprendida entre 30 y 400 °C, a una presión comprendida entre 0,2 y 5 MPa, con una velocidad espacial horaria relativa al volumen de la segunda masa de captación comprendida entre 4 y 50 h⁻¹ y con un caudal de hidrógeno comprendido entre 2 y 800 litros por litro,
- 15 y en el que la etapa a) se efectúa antes de la etapa b) o bien se efectúa simultáneamente a la etapa b).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) se efectúa antes de la etapa b), dichas etapas se efectúan en una primera y una segunda zonas de reacción, respectivamente, comprendidas en un primer y un segundo reactores.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) se efectúa antes de la etapa b), dichas etapas se realizan respectivamente en una primera y una segunda zonas de reacción, comprendidas en un mismo reactor de lecho fijo.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) se efectúa simultáneamente a la etapa b), dichas etapas se realizan en un reactor que incluye una zona de reacción que comprende una mezcla de la primera y la segunda masas de captación.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de metal M1 está comprendido entre un 3 y un 12 % en peso, el contenido de metal M2 está comprendido entre un 1 y un 15 % en peso, y el contenido de metal M3 está comprendido entre un 5 y un 18 % en peso, con respecto al peso total de la primera masa de captación.
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la primera masa de captación presenta una relación molar de los metales M2/M3 comprendida entre 0,05 y 2.
- 50 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la segunda masa de captación tiene un contenido de níquel comprendido entre un 5 y un 50 % en peso de NiO con relación al peso total de la segunda masa de captación en forma de óxido antes de la sulfuración.
- 55 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que los metales M1, M2 y M3 de la primera masa de captación están sulfurados.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la relación molar entre el azufre (S) presente en la primera masa de captación y el conjunto de los metales M1, M2 y M3, es al menos igual al 60 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total de cada elemento en sulfuro, de forma proporcional a las fracciones molares relativas de cada metal.
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la relación molar entre el azufre (S) presente en la segunda masa de captación y el níquel es al menos igual al 60 % de la relación molar teórica correspondiente a la sulfuración total del níquel.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la relación del volumen de la primera masa de captación con respecto al volumen de la segunda masa de captación está comprendida entre 0,2 y 5, preferentemente comprendida entre 0,2 y 2.
- 5
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el efluente con un contenido reducido de arsénico obtenido de las etapas a) y b) es tratado en una etapa de hidrot ratamiento catalítico.