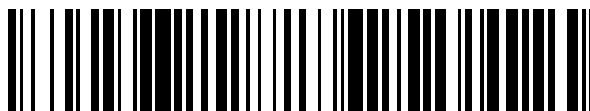


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 414**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/755</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/85</b>	(2006.01)
<b>C10G 45/36</b>	(2006.01)
<b>C10G 45/38</b>	(2006.01)
<b>C10G 45/06</b>	(2006.01)
<b>C10G 45/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2004 PCT/US2004/018759**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2004 WO04112959**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2004 E 04755115 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 1651347**

54 Título: **Un proceso para la hidrogenación selectiva de las diolefinas contenidas en una corriente que contiene olefina y para la retirada de arsénico de la misma**

30 Prioridad:

**16.06.2003 US 478797 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.03.2019**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR The Hague , NL**

72 Inventor/es:

**BHAN, OPINDER KISHAN y  
HIMELFARB, PAUL, BENJERMAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 705 414 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**

Un proceso para la hidrogenación selectiva de las diolefinas contenidas en una corriente que contiene olefina y para la retirada de arsénico de la misma

**Antecedentes de la invención**

5 La invención se refiere a la retirada de arsénico.

Las normativas con respecto a la gasolina están creando cada vez más la necesidad de tratar diversas corrientes y productos de las refinerías, por ejemplo, un material combinado de gasolina craqueada que incluye nafta del coquizador y gasolina craqueada catalíticamente, para retirar los compuestos indeseables de azufre, arsénico y diolefina contenidos en tales corrientes y productos de refinería.

10 La retirada del arsénico o compuestos de arsénico de un material combinado de gasolina craqueada es de particular importancia debido al efecto de envenenamiento que tiene el arsénico sobre los catalizadores usados en las etapas de tratamiento posteriores o aguas abajo. Es, por lo tanto, deseable retirar el arsénico de una corriente de hidrocarburo que tiene una concentración de arsénico antes de su procesamiento adicional con un catalizador sensible al arsénico.

15 Con respecto a la presencia de diolefinas en un material de gasolina craqueada, estas también pueden ser compuestos indeseables, puesto que pueden provocar que un producto final de gasolina sea inestable, o pueden provocar problemas inoportunos en el procesamiento adicional aguas arriba del material de gasolina craqueada.

20 El documento US 5.494.568 describe un catalizador que contiene una capa de recubrimiento de promotor catalítico sobre un soporte refractario poroso que contiene un componente que contiene un metal del Grupo VIII subincrustado. El catalizador se prepara por incorporación secuencial del metal del Grupo VIII seguido del componente promotor catalítico adicional, normalmente un metal del Grupo VIB, con el soporte de óxido refractario poroso. El catalizador tiene una razón en peso  $\text{MoO}_3/\text{NiO}$  menor que 6 a 1 y mayor que 4 por ciento en peso de NiO. El catalizador es especialmente útil para la hidrogenación e hidrodesulfurización simultáneas de un gasóleo, particularmente cuando el soporte de óxido refractario tiene una distribución de tamaño de poro estrecha.

25 El documento US 4.048.115 describe un catalizador de desulfurización que demuestra una actividad de desulfurización superior y que contiene un material portador de óxido inorgánico, un componente de metal del Grupo VIB y un componente de metal del Grupo VIII. El catalizador se prepara (a) extruyendo al menos 10% del componente de metal del Grupo VIII con el material portador de óxido inorgánico, y (b) impregnando el extruido resultante con una cantidad suficiente de componentes metálicos del Grupo VIB y el Grupo VIII para producir un  
30 catalizador acabado que contiene el contenido de componente metálico requerido, que para el metal del Grupo VIII es de 0,1 a 10% en peso.

35 El documento WO 03/052031 A1 describe un catalizador para retirar arsénico de materias primas de petróleo que comprende un soporte refractario poroso impregnado con al menos 8% en peso de un metal del Grupo VIB y una cantidad de metal del Grupo VIII tal que la razón atómica de metal del Grupo VIII a metal del Grupo VIB está entre aproximadamente 1,5 y 2,5. Se describe también un método de preparación de tal catalizador y un proceso para retirar metales de arsénico a partir de una fracción de petróleo usando dicho catalizador.

El documento US 4.354.927 describe un método de retirar contaminantes de fluidos hidrocarbonados usando una alúmina de alto contenido de sodio. Las composiciones empleadas son catalizadores porosos, en forma de partículas, que consisten esencialmente en alúmina que tiene un contenido de sodio entre 0,1 y 10% en peso.

40 Es deseable disponer de un proceso para retirar catalíticamente tanto el arsénico como las diolefinas que están contenidas en un material combinado de gasolina craqueada que tiene una concentración de monoolefinas. Una dificultad con tal proceso es encontrar un catalizador que sea capaz de retirar el arsénico de tal corriente de proceso mientras que aún mantiene su actividad para la hidrogenación de diolefinas o de azufre, o ambos, contenidos en un material combinado de gasolina craqueada sin hidrogenar una porción significativa de las monoolefinas también  
45 contenidas en su interior.

**Compendio de la invención**

Es por lo tanto un objeto de la invención proporcionar un proceso para la hidrogenación selectiva de diolefinas y la retirada simultánea de arsénico de una corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene concentraciones tanto de arsénico como de diolefina.

50 Se proporciona un método de fabricación de un catalizador que tiene ciertas propiedades deseables que lo hacen adecuado para su uso en la hidrogenación selectiva de diolefinas y la retirada simultánea de arsénico, del arsénico y las diolefinas contenidas en una corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene concentraciones tanto de arsénico como de diolefina.

Según la invención, se proporciona un proceso para retirar arsénico de una corriente de alimentación de

hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración de arsénico y una concentración de diolefina, mientras que se hidrogena selectivamente la diolefina en la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina según las reivindicaciones 1 a 11. El proceso produce una corriente de producto de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración reducida de arsénico y una concentración reducida de diolefina, que están por debajo de las concentraciones de arsénico y de diolefina en las corrientes de alimentación de hidrocarburo que contienen monoolefina.

#### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 presenta varias representaciones gráficas que ilustran el nuevo método de tratamiento de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina, que tiene una concentración de arsénico y una concentración de diolefina, el porcentaje de diolefina y el porcentaje de arsénico retirados de la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina en función de la temperatura de reacción que se consigue con ciertos de los catalizadores descritos en la presente memoria. Se ilustra también el porcentaje de reducción en la concentración de monoolefina (basado en el cambio en el número de bromo) de la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina tratada, en comparación con la corriente de alimentación. El pequeño cambio en la concentración de monoolefina indica que ocurre una cantidad limitada de hidrogenación de monoolefina con el nuevo método mientras que aún proporciona un porcentaje significativo de hidrogenación de diolefina, demostrando de esta manera la selectividad de la hidrogenación de diolefina.

La FIG. 2 presenta varias representaciones gráficas que ilustran los resultados del tratamiento de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración de arsénico y una concentración de diolefina, que usa un catalizador de hidroprocesado de níquel y molibdeno soportado sobre alúmina disponible en el mercado. Se representa el porcentaje de diolefina y el porcentaje de arsénico retirado de la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina y el porcentaje de reducción en la concentración de monoolefina (basado en el cambio en el número de bromo) todo ello en función de la temperatura de reacción. Las representaciones gráficas de la FIG. 2 pueden compararse con las de la FIG. 1 para demostrar la diferencia significativa en la selectividad de la hidrogenación de diolefina y en la retirada de arsénico entre los dos métodos de tratamiento.

#### Descripción detallada de la invención

Se describe una composición de catalizador que tiene la propiedad única de doble funcionalidad en tanto que esta puede usarse adecuadamente en la retirada simultánea de arsénico de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración de arsénico mientras que se hidrogenan selectivamente las diolefinas contenidas en tal corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina. Se describe también un método de fabricación o preparación de tal composición de catalizador de doble funcionalidad. La invención se refiere a un proceso para la retirada simultánea de arsénico de una corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración de arsénico y una concentración de diolefina mientras que se hidrogenan selectivamente las diolefinas contenidas en la misma.

En una forma, la composición de catalizador es una mezcla que consiste en un óxido refractario poroso y un primer metal del Grupo VIII, en donde la mezcla se conforma en un aglomerado antes del tratamiento térmico de la misma. El aglomerado tratado térmicamente o la mezcla conformada tratada térmicamente, se recubre con un segundo metal del Grupo VIII. La mezcla conformada tratada térmicamente que tiene un recubrimiento de un segundo metal del Grupo VIII se trata térmicamente para proporcionar un segundo aglomerado tratado térmicamente que puede usarse adecuadamente como la composición de catalizador de la invención. El segundo aglomerado tratado térmicamente puede recubrirse adicionalmente con un metal del Grupo VIB y tratarse térmicamente para proporcionar un tercer aglomerado tratado térmicamente que puede usarse también adecuadamente como una composición de catalizador de la invención.

Tanto el primer componente de metal del Grupo VIII como el segundo componente de metal del Grupo VIII de la composición catalítica son aquellos que, en la combinación adecuada, proporcionan un catalizador que tiene las propiedades que se describen en la presente de memoria, y pueden seleccionarse del Grupo que consiste en níquel, cobalto, paladio y platino. Preferiblemente, el primer metal del Grupo VIII y el segundo metal del Grupo VIII son cualquiera de níquel o cobalto y, más preferiblemente, el primer metal del Grupo VIII y el segundo metal del Grupo VIII son níquel. El primer componente de metal del Grupo VIII y el segundo componente de metal del Grupo VIII de la composición de catalizador pueden ser un metal diferente o el mismo metal, aunque, preferiblemente, el primer metal del Grupo VIII es el mismo que el segundo metal del Grupo VIII. De esta manera, en una realización preferida, la composición de catalizador es una mezcla conformada tratada térmicamente de un óxido refractario poroso y níquel, en donde el níquel y el óxido refractario poroso se mezclan sustancialmente de forma homogénea de modo que proporcionan un perfil de concentración sustancialmente uniforme y una concentración de níquel dentro de la mezcla conformada tratada térmicamente, y en donde la mezcla conformada tratada térmicamente incluye, además, un recubrimiento de níquel.

El componente de metal del Grupo VIB de la composición de catalizador puede ser un metal seleccionado del Grupo que consiste en cromo, molibdeno y wolframio. El metal del Grupo VIB preferido es cualquiera de molibdeno o cromo

y, el más preferido, es molibdeno. Una realización de la composición de catalizador puede incluir adicionalmente un recubrimiento de metal del Grupo VIB, tal como un recubrimiento de molibdeno.

Los metales contenidos en la composición de catalizador pueden estar en cualquier forma, en su forma elemental o en forma de un compuesto metálico, tal como por ejemplo, óxidos, sulfuros y similares. Es un aspecto especialmente significativo importante de esta invención que el aglomerado conformado que se va a tratar térmicamente contenga al menos una concentración del primer metal del Grupo VIII creciente hasta una concentración máxima del primer metal del Grupo VIII antes del tratamiento térmico. En este procedimiento, con el recubrimiento posterior de un segundo metal del Grupo VIII, se proporciona la composición de catalizador final que tiene las nuevas propiedades que se describen en la presente memoria. Aunque sin desear quedar ligado a teoría particular alguna, en cualquier caso se teoriza que es la combinación de la formación de un aglomerado tratado térmicamente, que tiene un perfil de concentración sustancialmente uniforme del primer metal del Grupo VIII, con el recubrimiento del segundo metal del Grupo VIII, la que proporciona las propiedades superiores mostradas por la composición de catalizador.

Hay una concentración máxima del primer metal del Grupo VIII en el aglomerado conformado tratado térmicamente a la que ya no se consiguen las propiedades beneficiosas de la composición de catalizador y, de esta manera, la concentración del primer metal del Grupo VIII en el primer aglomerado conformado tratado térmicamente debería ser de 0,2 a 4 por ciento en peso del peso total del primer aglomerado conformado tratado térmicamente, estando basado este porcentaje en peso en el metal elemental, independientemente de la forma real en la que esté el primer metal del Grupo VIII. Para una composición de catalizador que tenga las mejores propiedades deseadas, la concentración del primer metal del Grupo VIII en el primer aglomerado conformado tratado térmicamente está en el intervalo de 0,5 por ciento en peso a 3 por ciento en peso y, preferiblemente de 0,7 a 2 por ciento en peso.

Con respecto a la cantidad del segundo metal del Grupo VIII que forma un recubrimiento en la composición de catalizador, es importante que la composición de catalizador tenga una altura total suficiente o una concentración de metal del Grupo VIII global, es decir, la suma del primer metal del Grupo VIII y el segundo metal del Grupo VIII, tal como para proporcionar una composición de catalizador que tenga las propiedades deseadas para la composición de catalizador. La cantidad del segundo metal del Grupo VIII que forma el recubrimiento de la composición de catalizador será entonces tal que lleve la concentración total del metal del Grupo VIII en la composición de catalizador a estar dentro del intervalo que supera aproximadamente el 6 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de catalizador, estando basado también este porcentaje en peso en el metal elemental, independientemente de la forma real en la que estén el primer metal del Grupo VIII y el segundo metal del Grupo VIII. Para proporcionar de mejor modo las características de rendimiento de la composición de catalizador deseada, la concentración de metal del Grupo VIII total en la composición de catalizador está en el intervalo que supera el 8 por ciento en peso y, en general, creciente hasta una concentración total de metal del Grupo VIII de aproximadamente 25 o 30 por ciento en peso. Una concentración total de metal del Grupo VIII preferida en la composición de catalizador está en el intervalo de 9 por ciento en peso a 22 por ciento en peso, y, más preferiblemente, de 10 a 20 por ciento en peso.

La composición de catalizador puede incluir también un segundo recubrimiento metálico de un metal del Grupo VIB que puede servir para promover la retirada de arsénico y las propiedades de hidrogenación selectiva de diolefina de la composición de catalizador. La cantidad de recubrimiento de metal del Grupo VIB en la composición de catalizador es tal que proporciona las propiedades catalíticas deseadas y puede estar en el intervalo que supera aproximadamente el 8 por ciento en peso de la composición de catalizador, estando basado este porcentaje en peso en el metal elemental, independientemente de la forma real en la que esté el metal del Grupo VIB. Generalmente, la concentración de metal del Grupo VIB en la composición de catalizador está en el intervalo de, o aproximadamente de, 8 por ciento en peso a, o aproximadamente, 20 por ciento en peso. Preferiblemente, la concentración de metal del Grupo VIB en la composición de catalizador está en el intervalo de 9 a 15 por ciento en peso, y, más preferiblemente, de 10 a 13 por ciento en peso del peso total de la composición de catalizador.

Se entiende que el uso en la presente memoria de términos tales como recubrimiento de metal o capa de recubrimiento de metal o metal recubierto, o terminología de tipo similar, se refiere a la adición o incorporación de un metal en la mezcla conformada tratada térmicamente. De hecho, la superposición de un metal en la mezcla conformada tratada térmicamente es, como se ha indicado anteriormente, una característica particularmente importante de la invención en tanto que se cree que la superposición del metal encima de la mezcla conformada que ya tiene una concentración sustancialmente uniforme de metal y que se ha tratado térmicamente adecuadamente, proporciona las propiedades catalíticas especialmente beneficiosas de la composición de catalizador. Se prefiere que la mezcla conformada tratada térmicamente tenga incorporado en su interior el recubrimiento adicional de metal para ser tratado térmicamente de forma adecuada después de cada de estas incorporaciones. De esta manera, después de la incorporación del segundo metal del Grupo VIII en el aglomerado conformado tratado térmicamente, pero antes de la incorporación del metal del Grupo VIB en el aglomerado conformado tratado térmicamente, la composición resultante se trata térmicamente adecuadamente para proporcionar un segundo aglomerado tratado térmicamente que tenga el recubrimiento del segundo metal del Grupo VIII. Posteriormente, puede incorporarse un metal del Grupo VIB en el segundo aglomerado tratado térmicamente, que después se trata térmicamente de forma adecuada para proporcionar un tercer aglomerado tratado térmicamente.

El óxido refractario poroso de la composición de catalizador puede ser cualquier material de óxido refractario que

tenga las propiedades adecuadas para su uso como el componente de soporte de la composición de catalizador. Los ejemplos de posibles materiales de óxido refractario poroso adecuados incluyen sílice, magnesia, sílice-titania, zirconia, sílice-zirconia, titania, sílice-titania, alúmina, sílice-alúmina y alumino-silicato. La alúmina puede ser de varias formas tal como alfa alúmina, beta alúmina, gamma alúmina, delta alúmina, eta alúmina, theta alúmina, bohemita o mezclas de los mismos. El óxido refractario poroso preferido es alúmina amorfa. Entre las alúminas amorfas disponibles, la más preferida es la gamma alúmina. El óxido refractario poroso puede tener adicionalmente una ausencia de material de una concentración añadida de un componente de magnesio, o una ausencia de material de una concentración añadida de un componente de metal alcalino o una combinación de ambos.

El óxido refractario poroso generalmente tiene un diámetro promedio de poro en el intervalo de aproximadamente 50 Angstroms a aproximadamente 160 Angstroms, preferiblemente de 70 Angstroms a 150 Angstroms, y, más preferiblemente, de 80 Angstroms a 130 Angstroms. El volumen de poros total del óxido refractario poroso, según se mide por métodos de porosimetría de mercurio convencionales, está en el intervalo de aproximadamente 0,2 ml/gramo a aproximadamente 2 ml/gramo. Preferiblemente, el volumen de poro está en el intervalo de 0,3 ml/gramo a 1,5 ml/gramo, y, lo más preferiblemente, de 0,4 ml/gramo a 1 ml/gramo. El área superficial del óxido refractario poroso, según se mide por el método B.E.T., generalmente supera aproximadamente los 100 m<sup>2</sup>/gramo, y típicamente está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/gramo. Con respecto a la distribución de tamaño de poro del óxido refractario poroso, al menos aproximadamente un 70 por ciento del volumen de poros total se encuentra en poros que tienen diámetros en el intervalo de 70 Angstroms a 150 Angstroms. Más típicamente, al menos un 80 por ciento e incluso un 90 por ciento del volumen de poros total se encuentra en poros que tienen diámetros en el intervalo de 70 Angstroms a 150 Angstroms.

En la primera etapa de preparación de la composición de catalizador, se mezcla un óxido refractario poroso con un primer compuesto del metal del Grupo VIII por cualquier medio o método adecuado para proporcionar una mezcla en la que se disperse el primer compuesto de metal del Grupo VIII, preferiblemente se disperse homogéneamente, dentro de la mezcla con el óxido refractario poroso. Muchos de los posibles medios de mezclado que pueden usarse adecuadamente en la preparación de la mezcla del óxido refractario poroso y el primer compuesto de metal del Grupo VIII se describen en detalle en Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sexta Edición, publicada por McGraw Hill, Inc., en las páginas 19-14 a 19-20. De esta manera, los medios de mezclado adecuados posibles pueden incluir, aunque sin que ello pretenda ser limitante, dispositivos tales como volteadoras, cubas o cubetas estacionarias, mezcladoras Muller, que son de tipo continuo o discontinuo, mezcladoras de impacto y cualquier otra mezcladora o dispositivo conocido por los expertos en la materia y que proporcione adecuadamente la mezcla homogénea de óxido refractario poroso y compuesto de metal del Grupo VIII.

Para conseguir la dispersión deseada de los materiales en la mezcla, los materiales se mezclan hasta que los componentes se hayan dispersado sustancialmente de forma homogénea. El tiempo de mezclado es tal que sea suficiente para dar una mezcla uniforme, lo que generalmente supera aproximadamente los 2 minutos y que asciende a tanto como 45 minutos o incluso más. La mezcla se forma después en un aglomerado que se tratará térmicamente para proporcionar un primer aglomerado tratado térmicamente antes de la incorporación al mismo del metal del Grupo VIII adicional u otros componentes metálicos.

Puede usarse cualquier método o medio adecuado para formar el aglomerado incluyendo, por ejemplo, moldeo, formación de comprimidos, compresión, granulación, volteo, densificación y extrusión. Se prefieren los métodos de extrusión.

La mezcla puede formarse por amasado conjunto del óxido refractario poroso y el primer compuesto de metal del Grupo VIII para, de esta manera, formar una mezcla homogénea del mismo. Se prefiere especialmente formar una pasta extruible del óxido refractario poroso y el primer compuesto de metal del Grupo VIII que se aglomera en un extruido usando cualquier método adecuado conocido por los expertos en la materia, para extruir una pasta extruible a través de un troquel de extrusión que tiene aberturas del tamaño deseado y conformar y cortar el extruido a las longitudes deseadas. Para formar la pasta extruible, se añade agua y un ácido diluido a la mezcla de óxido refractario poroso y el primer compuesto de metal del Grupo VIII durante el amasado conjunto de los mismos. El agua y el ácido diluido se añaden en las cantidades y por los métodos requeridos para dar lugar a una pasta extruible de consistencia deseada. Puede usarse cualquier ácido que ayude adecuadamente a proporcionar la pasta extruible incluyendo, por ejemplo, ácido nítrico, ácido acético, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, prefiriéndose el ácido nítrico o el ácido acético.

Los primeros compuestos de metal del Grupo VIII que pueden usarse en la formación de la mezcla con el óxido refractario poroso son aquellos compuestos que proporcionan las propiedades catalíticas deseadas que se describen en la presente memoria y que se seleccionan del grupo de compuestos que incluyen metal elemental del Grupo VIII, acetatos de metal del Grupo VIII, carbonatos de metal del Grupo VIII, nitratos de metal del Grupo VIII, sulfatos de metal del Grupo VIII y tiocianatos de metal del Grupo VIII. El primer compuesto de metal del Grupo VIII preferido es nitrato de níquel. La cantidad del primer compuesto de metal del Grupo VIII introducido en la mezcla será tal que proporcione una concentración del primer metal del Grupo VIII deseada en el primer aglomerado tratado térmicamente que no sea mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso de su peso total. Además, y como se ha indicado anteriormente, la cantidad del primer compuesto de metal del Grupo VIII en la mezcla es tal que proporciona un primer aglomerado tratado térmicamente que tiene una concentración del primer metal del Grupo VIII

en el intervalo de, o de aproximadamente, 0,2 por ciento a, o aproximadamente, 4 por ciento en peso; pero, preferiblemente, la concentración del primer metal del Grupo VIII está en el intervalo del 0,5 por ciento en peso a 3 por ciento en peso y, más preferiblemente, de 0,7 a 2 por ciento en peso.

5 El aglomerado conformado de la mezcla se trata térmicamente para proporcionar un primer aglomerado tratado térmicamente. Esta etapa de tratamiento térmico puede incluir una etapa de secado antes de la etapa de calcinación requerida. El intervalo de temperatura al que se seca el aglomerado conformado es de aproximadamente 65°C (150°F) a aproximadamente 260°C (500°F). Preferiblemente, la temperatura de secado está en el intervalo de 88°C (190°F) a 232°C (450°F). El aglomerado conformado puede secarse durante un periodo de tiempo de secado  
10 generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 8 horas, o hasta que se haya alcanzada la cantidad de humedad en el aglomerado conformado al nivel deseado. El aglomerado conformado puede secarse en presencia de oxígeno, un gas inerte, aire o mezclas de los mismos.

15 El aglomerado conformado secado de esta manera se calcina en presencia de oxígeno o un gas inerte que contiene oxígeno o aire. La temperatura a la cual se calcina el aglomerado conformado generalmente está en el intervalo de 371°C (700°F) a aproximadamente 760°C (1400°F). Preferiblemente, la temperatura de calcinación está en el intervalo de 482°C (900°F) a 732°C (1350°F), y, más preferiblemente, es de 510°C (950°F) a 704°C (1300°F). El tiempo para realizar la calcinación es aquel que se requiere para retirar la materia volátil y convertir sustancialmente todo el metal del compuesto de metal del Grupo VIII contenido en el aglomerado conformado para formar el óxido metálico. El tiempo requerido para la calcinación generalmente está en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 4 horas.

20 El primer aglomerado tratado térmicamente está provisto de un recubrimiento de un segundo compuesto de metal del Grupo VIII incorporando el segundo compuesto de metal del Grupo VIII en el primer aglomerado tratado térmicamente. Como se ha definido anteriormente, cuando se hace referencia a la presente memoria a un recubrimiento de metal en la composición de catalizador, lo que significa es que el recubrimiento metálico resulta de la deposición de metal adicional sobre un aglomerado tratado térmicamente de una mezcla de óxido refractario poroso que ya tiene incorporado otro metal en su interior.  
25

Para formar el recubrimiento del segundo metal del Grupo VIII, se prefiere usar un procedimiento de impregnación para impregnar el primer aglomerado tratado térmicamente para proporcionar un primer aglomerado impregnado. Puede usarse cualquier procedimiento o método de impregnación que proporcione adecuadamente el recubrimiento del segundo metal del Grupo VIII en el primer aglomerado tratado térmicamente a los niveles de concentración  
30 requeridos. Tales métodos de impregnación incluyen, por ejemplo, impregnación por pulverización, empapado, procedimientos multi-inmersión y métodos de impregnación por humedad incipiente. Se proporciona al primer aglomerado tratado térmicamente, por tanto, un recubrimiento del segundo metal del Grupo VIII poniendo en contacto el primer aglomerado tratado térmicamente con una primera disolución de impregnación que comprende un segundo compuesto de metal del Grupo VIII, proporcionando de esta manera un primer aglomerado impregnado. El primer aglomerado impregnado se trata después térmicamente usando los mismos métodos y en las mismas  
35 condiciones que las descritas anteriormente en detalle para el tratamiento térmico del aglomerado conformado. Este segundo aglomerado tratado térmicamente que tiene un segundo recubrimiento de metal del Grupo VIII puede usarse adecuadamente como el catalizador de doble funcionalidad de la invención.

40 La primera disolución de impregnación puede comprender generalmente el segundo compuesto de metal del Grupo VIII disuelto en un disolvente líquido adecuado, tal como agua, alcohol o hidrocarburo líquido, para incorporar en el primer aglomerado tratado térmicamente el segundo metal del Grupo VIII mediante cualquiera de los métodos de impregnación indicados anteriormente. El segundo compuesto de metal del Grupo VIII usado en la primera disolución de impregnación puede incluir, por ejemplo, acetatos de metal del Grupo VIII, carbonatos de metal del Grupo VIII, nitratos de metal del Grupo VIII, sulfatos de metal del Grupo VIII, tiocianatos de metal del Grupo VIII y  
45 mezclas de dos cualquiera o más de los mismos. La primera disolución de impregnación preferida es una disolución acuosa de un segundo compuesto de metal del Grupo VIII que es soluble en agua. Tal primera disolución de impregnación incluye un nitrato de metal del Grupo VIII, por ejemplo, nitrato de níquel, disuelto en agua. La concentración del segundo compuesto de metal del Grupo VIII en la primera disolución de impregnación se selecciona de manera que proporcione la concentración de metal deseada en las composiciones de catalizador intermedias o en las composiciones de catalizador finales de la invención. Típicamente, la concentración del segundo compuesto de metal del Grupo VIII en la disolución de impregnación está en el intervalo de 0,01 a 100 moles por litro.  
50

La cantidad del segundo compuesto de metal del Grupo VIII introducida en el primer aglomerado tratado térmicamente será tal que proporcione una concentración total deseada del metal del Grupo VIII en el segundo aglomerado tratado térmicamente que supere 6 por ciento en peso de su peso total. Además, la cantidad del segundo compuesto de metal del Grupo VIII introducida en el primer aglomerado tratado térmicamente es tal que proporcione, para una concentración total de metal del Grupo VIII en el segundo aglomerado tratado térmicamente en el intervalo que supera el 8 por ciento en peso y hasta aproximadamente 25 o incluso 30 por ciento en peso. Preferiblemente, la concentración total de metal del Grupo VIII en el segundo aglomerado tratado térmicamente está  
60 en el intervalo de 9 a 22 por ciento en peso y, más preferiblemente, de 10 a 20 por ciento en peso. El segundo aglomerado tratado térmicamente puede tener, además, una ausencia de material de una concentración añadida de

un componente de fósforo.

La composición de catalizador puede incluir además un recubrimiento de un componente de metal del Grupo VIB. Esta realización de la composición de catalizador se prepara usando cualquiera de los medios o métodos de impregnación mencionados anteriormente, para impregnar el segundo aglomerado tratado térmicamente con una segunda disolución de impregnación que comprende un compuesto de metal del Grupo VIB para proporcionar un segundo aglomerado impregnado. El segundo aglomerado impregnado se trata después térmicamente para dar el tercer aglomerado tratado térmicamente usando los mismos métodos y las mismas condiciones que las descritas anteriormente en detalle para el tratamiento térmico del aglomerado conformado.

La segunda disolución de impregnación puede comprender, en general, un compuesto de metal del Grupo VIB disuelto en un disolvente líquido adecuado, tal como agua, alcohol o hidrocarburo líquido, para incorporar en el segundo aglomerado tratado térmicamente el metal del Grupo VIB por cualquiera de los medios o métodos de impregnación indicados anteriormente. Los compuestos de metal del Grupo VIB usados en la segunda disolución de impregnación pueden incluir, por ejemplo, un metal del Grupo VIB elemental, óxidos de metal del Grupo VIB, acetatos de metal del Grupo VIB, carbonatos de metal del Grupo VIB, nitratos de metal del Grupo VIB, sulfatos de metal del Grupo VIB, tiocianatos de metal del Grupo VIB y mezclas de dos cualquiera o más de los mismos. La segunda disolución de impregnación preferida es una disolución acuosa de un compuesto de metal del Grupo VIB que es soluble en agua. La concentración del compuesto de metal del Grupo VIB en la segunda disolución de impregnación se selecciona para proporcionar la concentración de metal deseada en las composiciones de catalizador intermedias o las composiciones de catalizador finales de la invención. Típicamente, la concentración del compuesto de metal del Grupo VIB en la disolución de impregnación está en el intervalo de 0,01 a 100 moles por litro.

La cantidad de compuesto de metal del Grupo VIB introducida en el segundo aglomerado tratado térmicamente será tal que proporcione una concentración deseada de metal del Grupo VIB en el tercer aglomerado tratado térmicamente que supere aproximadamente el 8 por ciento en peso de su peso total. Además, la cantidad de compuesto de metal del Grupo VIB introducida en el segundo aglomerado tratado térmicamente es tal que proporciona una concentración de metal del Grupo VIB en el tercer aglomerado tratado térmicamente en el intervalo de, o aproximadamente, 8 por ciento en peso a, o aproximadamente, 20 por ciento en peso. Preferiblemente, la concentración total de metal del Grupo VIB en el tercer aglomerado tratado térmicamente está en el intervalo de 9 a 15 por ciento en peso y, más preferiblemente, de 10 a 13 por ciento en peso.

Las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria se usan ventajosamente en la retirada de arsénico y compuestos de arsénico contenidos en corrientes de hidrocarburo que tienen una concentración de arsénico. Una propiedad única adicional de las composiciones de catalizador es su capacidad de hidrogenar selectivamente compuestos de diolefina que están contenidos en una corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina, con una cantidad limitada de hidrogenación simultánea de las monoolefinas. Esta doble funcionalidad de las composiciones de catalizador las hace excepcionalmente adecuadas para su uso en el nuevo proceso para tratar un hidrocarburo que contiene monoolefina, que tiene tanto una concentración de diolefina como una concentración de arsénico.

El nuevo proceso incluye poner en contacto, en condiciones de reacción, una corriente de hidrocarburo con una cualquiera de las composiciones de catalizador descritas en la presente memoria. Debido a las propiedades especiales de las composiciones de catalizador, el proceso es particularmente adecuado para el tratamiento de las corrientes de hidrocarburo que comprenden monoolefinas y diolefinas. Las corrientes de hidrocarburo comprenden además arsénico. El proceso es especialmente útil en el tratamiento de corrientes de refinería craqueadas que tienen un punto de ebullición en el intervalo de aproximadamente 10°C (50°F) a aproximadamente 505°C (450°F), preferiblemente de 339°C (150°F) a 494°C (430°F), a presión atmosférica, es decir, un intervalo de ebullición de nafta o gasolina, que tiene una concentración de diolefina o arsénico o ambos. Los ejemplos de tales corrientes de refinería craqueadas que pueden usarse adecuadamente como una materia prima del proceso inventivo incluyen corrientes de nafta craqueada, tal como nafta o gasolina craqueada catalítica fluida, nafta de coquizador, nafta de hidrocrackeador, nafta del hidrotatador de residuos, gasolina natural desbutanizada y cualquier otro componente de combinación de gasolina de fuentes en donde se produce una corriente de hidrocarburo con un intervalo de ebullición de nafta. Pero debido a que las naftas craqueadas y de coquizador catalíticamente fluidas tienen tales altas concentraciones de olefinas, incluyendo monoolefinas y diolefinas, el proceso es particularmente adecuado para tratar estas corrientes de refinería craqueadas.

La corriente de alimentación que se va a tratar es una corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina, que es preferiblemente una corriente de nafta craqueada, tal como una nafta craqueada catalítica fluida o una nafta de coquizador o ambas. La corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina generalmente comprende una concentración de monoolefina global que varía de forma ascendente hasta aproximadamente 60 por ciento en peso de la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina. La concentración de monoolefina en la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina, por tanto, puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso y, más típicamente, la concentración de monoolefina está en el intervalo de 15 por ciento en peso a 45 por ciento en peso.

La concentración de diolefina en la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina puede variar de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a tan alta como aproximadamente 5 o incluso 10 por ciento en peso de la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina; pero, típicamente, está en el intervalo de aproximadamente 0,2 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso. Más típicamente, la concentración de diolefina está el intervalo de 0,3 por ciento en peso a 4 por ciento en peso y, más típicamente, de 0,5 por ciento en peso a 3 por ciento en peso.

En aquellas corrientes de hidrocarburo que contienen monoolefina que tienen una concentración de arsénico, la concentración de arsénico puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 parte por billón (ppb) a aproximadamente 1000 ppb. Aunque, más típicamente, la concentración de arsénico está en el intervalo de 5 ppb a 500 ppb, y, lo más típicamente, de 10 a 100 ppb. Los valores en partes por billón están basados en la razón del peso del arsénico elemental, independientemente de su forma, al peso de la corriente que contiene monoolefina. Debe entenderse que el término arsénico, como se usa en esta memoria descriptiva, se refiere tanto a arsénico elemental como a cualquier otro compuesto que contenga arsénico que pueda proporcionar una concentración de arsénico en la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina que se trata según el proceso inventivo. De esta manera, el término arsénico incluye, por ejemplo, arsénico elemental, compuestos de arsénico orgánico, los hidruros de arsénico tales como arsina ( $\text{AsH}_3$ ), los óxidos de arsénico, los haluros de arsénico y los sulfuros de arsénico. La arsina es un compuesto de arsénico típico que proporciona una concentración de arsénico en corrientes de hidrocarburo que contienen monoolefinas ligeras, tales como corrientes de etileno y propileno. En las corrientes de hidrocarburo que contienen monoolefina más pesadas, tales como las naftas craqueadas, los compuestos de arsénico más típicos son arsénico orgánico.

En el proceso según la invención una corriente de alimentación de hidrocarburo, que contiene monoolefina que tiene una concentración de diolefina y una concentración de arsénico, se pone en contacto con una composición de catalizador como se ha descrito en la presente memoria, en condiciones de reacción adecuadas. La composición de catalizador puede estar en forma de un lecho de partículas de catalizador contenidas dentro de una vasija del reactor que define una zona de reacción. Se mantienen las condiciones de reacción adecuadas dentro de la zona de reacción, en la que se introduce la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina. Se produce un producto de hidrocarburo que contiene monoolefina desde la zona de reacción. Las concentraciones de diolefina y arsénico en el producto de hidrocarburo que contiene monoolefina se reducen y quedan por debajo de las concentraciones de diolefinas y arsénico en la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina.

Una de las características únicas del proceso inventivo es que es capaz de retirar el arsénico de la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina sin causar una pérdida o reducción significativa por hidrogenación de la monoolefina en la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina. Para la retirada de arsénico, es un aspecto particularmente ventajoso del proceso inventivo que no hay necesidad de usar condiciones de reacción severas o de alta temperatura para conseguir una reducción significativa en la concentración de arsénico mediante la retirada de arsénico de la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina. Solo son necesarias condiciones de temperatura moderadas para proporcionar una retirada de arsénico adecuada. La temperatura de contacto para la retirada de arsénico, por tanto, está en el intervalo de aproximadamente 339°C (150°F) a aproximadamente 422°C (300°F) y, preferiblemente, de 353°C (175°F) a 408°C (275°F). El porcentaje de arsénico que se retira de la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina para las condiciones de temperatura moderada supera aproximadamente el 50 por ciento en peso del peso total del arsénico. Es preferible que el porcentaje de retirada de arsénico supere el 70 por ciento en peso y, más preferiblemente, el porcentaje de retirada supere el 80 o incluso el 90 por ciento en peso. Dependiendo de la cantidad de arsénico que está en la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina, es incluso posible conseguir un porcentaje tan alto como el 99 por ciento o mayor para la retirada del arsénico. El porcentaje de retirada de arsénico se define como la razón de la diferencia en la cantidad de arsénico en la corriente de alimentación que se va a tratar y la cantidad de arsénico en la corriente del producto tratada, dividido por la cantidad de arsénico en la corriente de alimentación, multiplicándose esa razón por 100.

Aunque el proceso proporciona un alto porcentaje de retirada de arsénico de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración de arsénico, no reduce significativamente de forma simultánea la concentración de monoolefina en tal corriente de alimentación. La retirada selectiva de arsénico es un aspecto importante de la invención en tanto que las monoolefinas son un componente deseado de la nafta craqueada debido a sus altas propiedades de octano, que hacen que las naftas craqueadas sean componentes de combinación de gasolina particularmente buenos. La pérdida de monoolefina es menor que 5 por ciento en peso del peso total de las monoolefinas en la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina y, preferiblemente, la pérdida de monoolefina es menor que 3 por ciento en peso e incluso menor que 1 por ciento en peso. El porcentaje de pérdida de monoolefina se define como la razón de la diferencia en la cantidad de monoolefina en la corriente de alimentación que se va a tratar y la cantidad de monoolefina en la corriente del producto, tratado dividido por la cantidad de monoolefina en la corriente de alimentación, multiplicándose esta razón por 100.

Si se desea retirar tanto el arsénico como las diolefinas de la corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina, esto puede conseguirse en condiciones de temperatura de reacción más altas que las requeridas para la retirada del arsénico solo; pero, incluso así, se consigue tanto la conversión de diolefinas como la retirada de arsénico sin la conversión o hidrogenación de una porción significativa de las monoolefinas en la corriente de alimentación de



5 hidrocarburo que contiene monoolefina. La temperatura de contacto para esta doble retirada de arsénico e  
 hidrogenación selectiva de diolefinas están en el intervalo de aproximadamente 408°C (275°F) a aproximadamente  
 505°C (450°F), preferiblemente de 422°C (300°F) a 491°C (425°F), y, más preferiblemente de 436°C (325°F) a 478°C  
 (400°F). La porción de diolefinas en la corriente de hidrocarburo de monoolefina que se hidrogena es tal que la  
 10 concentración de diolefinas en el producto de hidrocarburo que contiene monoolefina es menor que 0,5 por  
 ciento en peso del peso total del producto de hidrocarburo que contiene monoolefina, preferiblemente, menor que 0,3 por  
 ciento en peso y, lo más preferible, menor que 0,2 por ciento en peso. La cantidad de pérdida de monoolefina es  
 comparable con las pérdidas que se aplican para el proceso de retirada de arsénico en solitario, que en general es  
 menor que 5 por ciento en peso del peso total de las monoolefinas en la corriente de hidrocarburo que contiene  
 monoolefina, y preferiblemente, la pérdida de monoolefina es menor que 3 por ciento en peso e incluso menor que 1  
 por ciento en peso.

15 Otras condiciones de reacción en las que la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina se  
 pone en contacto con la composición de catalizador incluyen una presión de contacto, velocidad espacial y tasa de  
 gas de tratamiento de hidrógeno. La presión de contacto puede variar de aproximadamente 344,7 kPa (50 psia) a  
 aproximadamente 6,90 MPa (1000 psia), preferiblemente, de aproximadamente 1,38 MPa (200 psia) a  
 aproximadamente 5,52 MPa (800 psia) y, lo más preferiblemente, de 2,76 a 4,83 MPa (de 400 a 700 psia). El caudal  
 al que la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina se carga a la zona de reacción que  
 20 contiene la composición de catalizador es tal que proporciona una velocidad espacial horaria en peso ("WHSV") en  
 el intervalo que supera 0 h<sup>-1</sup> y creciente hasta aproximadamente 20 h<sup>-1</sup>. La expresión "velocidad espacial horaria  
 en peso", como se usa en la presente memoria, se refiere a la razón numérica de la velocidad a la cual se carga la  
 alimentación de hidrocarburo a la zona de reacción en libras por hora dividida por las libras de la composición de  
 catalizador contenidas en la zona de reacción a la que se carga la alimentación de hidrocarburo. La WHSV preferida  
 está en el intervalo de 0,1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>, y como más preferido, de 0,5 a 5 h<sup>-1</sup>. La tasa de gas de tratamiento de  
 25 hidrógeno es la cantidad de hidrógeno cargado a las zonas de reacción con la alimentación de hidrocarburo. La  
 cantidad de hidrógeno con respecto a la cantidad de alimentación de hidrocarburo cargada a la zona de reacción  
 está en el intervalo creciente hasta aproximadamente 10.000 metros cúbicos de hidrógeno por metro cúbico de  
 alimentación de hidrocarburo, aunque típicamente, está en el intervalo de 10 a 1000 m<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de  
 alimentación de hidrocarburo. El intervalo preferido para la razón de alimentación de hidrógeno a hidrocarburo es de  
 20 a 400 y, más preferido, de 20 a 200.

30 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar adicionalmente la invención, aunque no se consideran limitantes  
 del alcance de la invención.

#### Ejemplo 1

Este Ejemplo 1 describe un procedimiento de laboratorio para efectuar una realización de la mezcla conformada  
 35 tratada térmicamente inventiva de níquel y alúmina que tiene un recubrimiento de níquel y molibdeno (Catalizador A)  
 según un aspecto de la invención. Este Ejemplo describe también la preparación de un catalizador de  
 hidrot ratamiento convencional que es un extruido de alúmina promovido con níquel y molibdeno (Catalizador B).  
 Este catalizador de hidrot ratamiento convencional no contiene una subcapa de níquel en el extruido de alúmina.

#### Catalizador A

40 Se preparó un soporte amasando de forma conjunta durante 40 minutos 3.984 g de alúmina de poros anchos y una  
 disolución acuosa de nitrato de níquel que comprende 153 g de nitrato de níquel en 3.225 g de agua desionizada. La  
 mezcla amasada resultante se extruyó a través de una placa perforada Trilobe™ 1,3, se secó a 125°C y después se  
 calcinó a 482°C. El soporte resultante comprendía alúmina y 1% en peso de níquel.

45 Se impregnaron 691 g del soporte con 335 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disuelto en 574 ml de agua desionizada, se  
 envejeció durante 2 horas con agitación ocasional, se secó a 100°C durante 3 horas y después se calcinó a 482°C  
 durante 2 horas. El soporte impregnado y calcinado resultante se impregnó adicionalmente con una segunda  
 disolución de impregnación preparada de la siguiente manera.

Se preparan dos disoluciones y se combinaron para formar la segunda disolución de impregnación:

50 La Solución n.º 1 se preparó combinando 180,6 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>, 49,5 g de MoO<sub>3</sub>, 35,4 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, 8,7 g de  
 monoetanolamina (MEA) y 147,1 g de agua desionizada, calentando la mezcla a 65°C para disolverla y después  
 enfriando a temperatura ambiente.

La Solución n.º 2 se preparó combinando 75,9 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y 30,1 g de NiCO<sub>3</sub> con 100 g de agua  
 desionizada y añadiendo después 72,4 g de una disolución al 85% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

55 Las disoluciones n.º 1 y n.º 2 se combinaron y se añadió agua desionizada suficiente para llevar el volumen de la  
 disolución combinada a 540 ml para dar la segunda disolución de impregnación. Se impregnaron 750 g del soporte  
 impregnado calcinado con la disolución combinada, se envejeció durante 2 horas con agitación ocasional, se secó a  
 100°C durante una noche y después se calcinó a 452°C durante 2 horas. El catalizador resultante se denomina  
 en estos Ejemplos como "Catalizador A". El análisis del Catalizador A mostró que su composición era 9,4% en peso de

Ni, 12,2% en peso Mo y 1,9% en peso P, siendo el resto alúmina.

#### Catalizador B

5 Se prepara un soporte amasando, durante un período de tiempo suficiente, 667 partes de polvo de alúmina, 1017 partes de agua y 37 partes de ácido acético. La mezcla resultante se extruye en formas Trilobe™. Las formas se secan y después se calcinan a una temperatura entre 620-675°C. El soporte resultante no contiene esencialmente componentes de metal catalítico, tal como metal o compuestos de metal del Grupo VIII y el Grupo VIB. Este soporte se impregna con una disolución de impregnación preparada como sigue.

Se preparan dos disoluciones y se combinan para formar la disolución de impregnación:

10 La disolución n.º 1 se prepara mezclando 207,5 partes de dimolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 104,5 partes de MoO<sub>3</sub>, 31,8 partes de monoetanolamina (MEA), 42 partes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% y 218,4 partes de agua desionizada.

La disolución n.º 2 se prepara mezclando 191,2 partes de disolución de nitrato de níquel, 37,4 partes de carbonato de níquel (NiCO<sub>3</sub>) y 193,5 partes de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> acuoso al 75%.

15 Las disoluciones n.º 1 y n.º 2 se combinan para formar la disolución de impregnación. El soporte se impregna con una cantidad suficiente de la disolución de impregnación para proporcionar, después del secado y la calcinación del soporte impregnado, un Catalizador B que tiene 3% en peso de Ni, 13% en peso de molibdeno y 3,2% en peso de fósforo, basado en el peso total del catalizador. El Catalizador B no contiene una subcapa de metal del Grupo VIII o de metal del Grupo VIB.

#### Ejemplo 2

20 Este Ejemplo 2 describe, en general, el procedimiento experimental usado para medir el rendimiento de las composiciones de catalizador similares al Catalizador A y Catalizador B descritos en el Ejemplo 1, en el hidrotratamiento de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina, que tiene concentraciones tanto de arsénico como de diolefina, para retirar selectivamente el arsénico y convertir la diolefina sin una hidrogenación simultánea excesiva de monoolefinas en la corriente de alimentación.

25 Un reactor tubular isotérmico de acero inoxidable de laboratorio, que tenía un diámetro nominal de 1,9 cm (3/4 pulgada), se relleno con un volumen del catalizador pertinente (cualquiera del Catalizador A o el Catalizador B). El catalizador estaba soportado por una capa de carburo de silicio de malla 20 y, encima del lecho de catalizador, se puso una capa de carburo de silicio de malla 20. El catalizador se sulfuró antes de hacer pasar la alimentación sobre él en condiciones de hidrotratamiento. Se hizo pasar una alimentación de gasolina pesada craqueada catalíticamente (ya sea la Alimentación H o la Alimentación L) sobre el catalizador a diversas temperaturas operativas isotérmicas (79°C (175°F), 107°C (225°F), 135°C (275°F), 163°C (325°F), 191°C (375°F), 218°C (425°F)), pero, por lo demás, en las mismas condiciones de reactor de una velocidad espacial horaria líquida (para la alimentación de hidrocarburo) de 4 h<sup>-1</sup>, una velocidad espacial horaria gaseosa (para la tasa de gas hidrógeno) de 389 h<sup>-1</sup> y una presión de 2,76 MPa (400 psig) para cada una de las temperaturas de reacción. Cada una de las dos alimentaciones incluía los componentes en las cantidades aproximadas presentadas en la Tabla 1.

35 Tabla 1. Propiedades aproximadas de alimentaciones de gasolina pesada craqueada catalíticamente

Componente	Alimentación pesada (H)	Alimentación más ligera (L)
Olefinas (N.º de Bromo)	38	86
Arsénico (ppb)	64	18
Dieno (%)	1,2	2,0
Azufre (ppm)	2.740	860

En la Tabla 2 a continuación, se presenta el porcentaje de conversión de dieno, el porcentaje de cambio en el número de bromo y el porcentaje de retirada de arsénico conseguido con el uso del catalizador inventivo, a seis temperaturas de reacción diferentes.

40

Tabla 2. Rendimiento en la conversión de dieno y retirada de arsénico relativa a la saturación de monoolefina de una mezcla conformada tratada térmicamente de níquel y alúmina que tiene un recubrimiento de níquel y molibdeno

Temperatura (°F/°C)	Conversión de dieno (L) (%)	Conversión de dieno (H) (%)	% de cambio en el N.º de bromo (L)	% de cambio en el N.º de bromo (H)	Retirada de arsénico (L) (%)	Retirada de arsénico (H) (%)
175/79	14		2		47	
225/107	30		3		70	
275/135	35		2		50	
325/163	80	73	-2	5	50	83
375/191		95		0		90
425/218		99		-2		97

5 En la Tabla 3 a continuación, se presenta el porcentaje de conversión de dieno, el porcentaje de cambio en el número de bromo y el porcentaje de retirada de arsénico conseguido con el uso del catalizador convencional, a las diversas temperaturas de reactor.

Tabla 3. Rendimiento de un catalizador convencional de níquel/molibdeno o alúmina en la conversión de dieno y la retirada de arsénico con respecto a la saturación de monoolefina

Temperatura (°F/°C)	Conversión de dieno (L) (%)	Conversión de dieno (H) (%)	% de cambio en el N.º de bromo (L)	% de cambio en el N.º de bromo (H)	Retirada de arsénico (L) (%)	Retirada de arsénico (H) (%)
175/79	44		1,4			
225/107	64		1,5		40	
275/135	93		-0,3		20	
325/163	98		-12		20	
375/191	99	99	-30	-16	50	83
425/218		99		-43		90

10 Los datos de la Tabla 2 y la Tabla 3 se presentan, respectivamente, en las representaciones gráficas de la FIG. 1 y la FIG. 2. Como puede verse a partir de los datos presentados anteriormente, el catalizador y el proceso inventivo proporcionan un nivel significativo de retirada de arsénico con una pequeña cantidad de saturación de monoolefina, como se refleja en un pequeño porcentaje de cambio en el número de bromo. La retirada de arsénico se aproxima al 50 por ciento o mayor y supera la retira de arsénico proporcionada por el catalizador convencional. Asimismo, como

15 puede verse a partir de los datos presentados anteriormente, el catalizador y el proceso inventivo proporcionan tanto una alta conversión de dieno como una alta retirada de arsénico, pero con una baja cantidad de saturación de monoolefina. El catalizador convencional, sin embargo, en condiciones de reacción similares, proporciona una cantidad excesivamente alta de saturación de monoolefina en comparación con el catalizador inventivo.

20 Puede realizarse variaciones, modificaciones y adaptaciones razonables dentro del alcance de la descripción que se acaba de describir, y de las reivindicaciones adjuntas, sin alejarse del alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de retirada de arsénico de una corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina, que tiene una concentración de arsénico y una concentración de diolefina, mientras se hidrogenan selectivamente las diolefinas en dicha corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene monoolefina, comprendiendo dicho método:
- poner en contacto, en condiciones de reacción adecuadas, dicha corriente de hidrocarburo que contiene monoolefina con una composición de catalizador que comprende una mezcla conformada que consiste en óxido refractario poroso y de 0,2 a 4 por ciento en peso basado en metal elemental de un primer metal del Grupo VIII dispersado homogéneamente en la mezcla, en donde dicha mezcla conformada se ha tratado térmicamente, y un recubrimiento de un segundo metal del Grupo VIII, de modo que la cantidad total de ambos primer metal del Grupo VIII y segundo metal del Grupo VIII en dicha composición de catalizador supera el 6 por ciento en peso, basado en el metal elemental de dicha composición de catalizador; y
- 10 producir una corriente de producto de hidrocarburo que contiene monoolefina que tiene una concentración reducida de arsénico y una concentración reducida de diolefina.
- 15 2. Un método según la reivindicación 1, en donde dicha concentración de arsénico de la corriente de alimentación está en el intervalo de 1 ppb a 1000 ppb y dicha concentración de diolefina de la corriente de alimentación está en el intervalo de 0,1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso.
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicha composición comprende además:
- 20 un recubrimiento de un metal del Grupo VIB en una cantidad tal que la masa atómica total de ambos dicho primer metal del Grupo VIII y dicho segundo metal del Grupo VIII en dicha composición supera la masa atómica de dicho metal del Grupo VIB en dicha composición.
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde ambos dicho primer metal del Grupo VIII y dicho segundo metal del Grupo VIII son níquel.
- 25 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de catalizador se prepara por un método que comprende:
- mezclar el óxido refractario poroso y el primer compuesto de metal del Grupo VIII de una manera tal que se forme una mezcla que consiste en dicho óxido refractario poroso y dicho primer compuesto de metal del Grupo VIII;
- formar un aglomerado de dicha mezcla;
- 30 tratar térmicamente dicho aglomerado para proporcionar de esta manera un primer aglomerado tratado térmicamente que tiene de 0,2 a 4 por ciento en peso, basado en metal elemental, de un primer metal del Grupo VIII, del peso total de dicho primer aglomerado tratado térmicamente;
- impregnar dicho primer aglomerado tratado térmicamente con una primera disolución de impregnación, consistiendo dicha primera disolución de impregnación en un segundo compuesto de metal del Grupo VIII, y con una cantidad tal que proporcione un primer aglomerado impregnado que tiene una concentración del segundo compuesto de metal del Grupo VIII por encima de 4 por ciento de dicho primer aglomerado impregnado; y
- 35 tratar térmicamente dicho primer aglomerado impregnado para proporcionar de esta manera un segundo aglomerado tratado térmicamente que tiene un recubrimiento de un segundo metal del Grupo VIII, en donde la cantidad total de ambos dicho primer metal del Grupo VIII y dicho segundo metal del Grupo VIII en dicho segundo aglomerado tratado térmicamente está por encima de aproximadamente 6 por ciento en peso basado en el metal elemental.
- 40 6. Un método según la reivindicación 5, en donde dicho aglomerado es un extruido.
7. Un método según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en donde dicho tratamiento térmico de dicho aglomerado incluye calcinar dicho aglomerado, en presencia de oxígeno, a una temperatura en el intervalo de 371°C (700°F) a 760°C (1400°F) y durante un periodo de tiempo adecuado, para proporcionar dicho primer aglomerado tratado térmicamente.
- 45 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde dicho tratamiento térmico de dicho primer aglomerado impregnado incluye calcinar, en presencia de oxígeno, a una temperatura en el intervalo de 371°C (700°F) a 760°C (1400°F) y durante un periodo de tiempo adecuado, para proporcionar dicho segundo aglomerado tratado térmicamente.
- 50 9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que comprende además:

impregnar dicho segundo aglomerado tratado térmicamente con una segunda disolución de impregnación, comprendiendo dicha segunda disolución de impregnación un compuesto de metal del Grupo VIB, y con cantidad tal que proporcione un segundo aglomerado impregnado que tenga una concentración de dicho metal del Grupo VIB; y

5 tratar térmicamente dicho segundo aglomerado impregnado para proporcionar de esta manera un tercer aglomerado tratado térmicamente que tenga un recubrimiento de metal del Grupo VIB, en donde la cantidad total de metal del Grupo VIB en dicho tercer aglomerado tratado térmicamente está en el intervalo por encima de 8 por ciento en peso.

10. Un método según la reivindicación 9, en donde dicho tratamiento térmico de dicho segundo aglomerado impregnado incluye calcinar dicho segundo aglomerado impregnado, en presencia de oxígeno, a una temperatura en el intervalo de 371°C (700°F) a 760°C (1400°F) y durante un periodo de tiempo adecuado, para proporcionar dicho tercer aglomerado tratado térmicamente.

11. Un método según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde la concentración de metal del Grupo VIB en dicho tercer aglomerado tratado térmicamente está en el intervalo de 9 a 15 por ciento en peso.

15

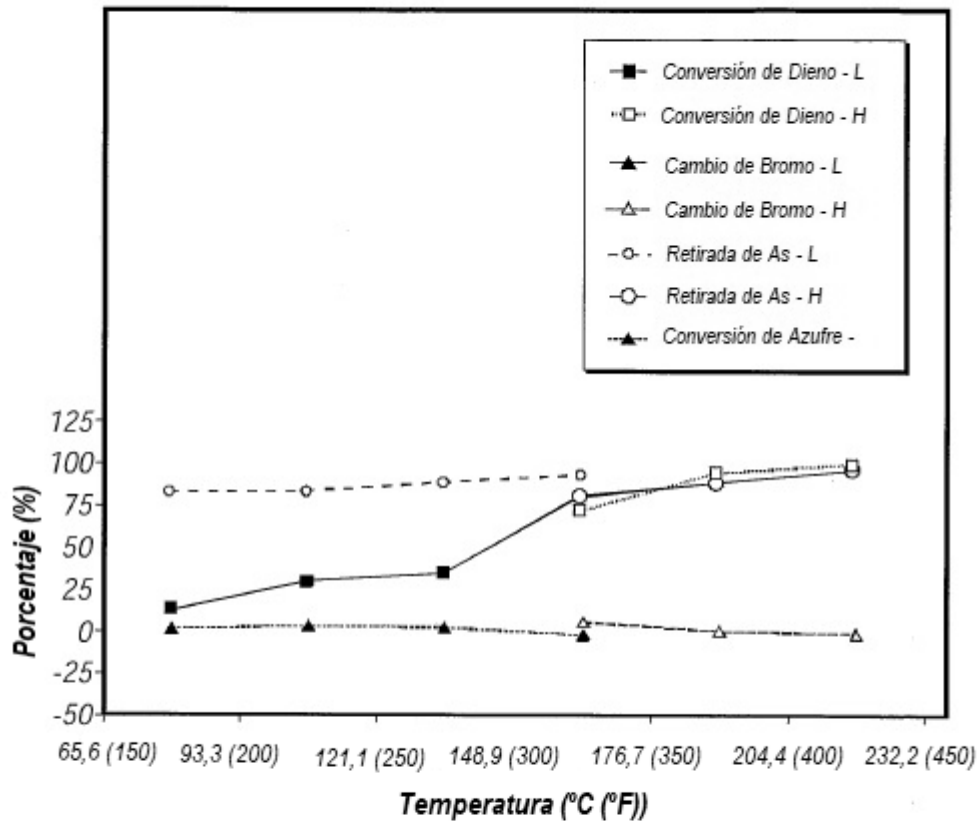


FIG. 1

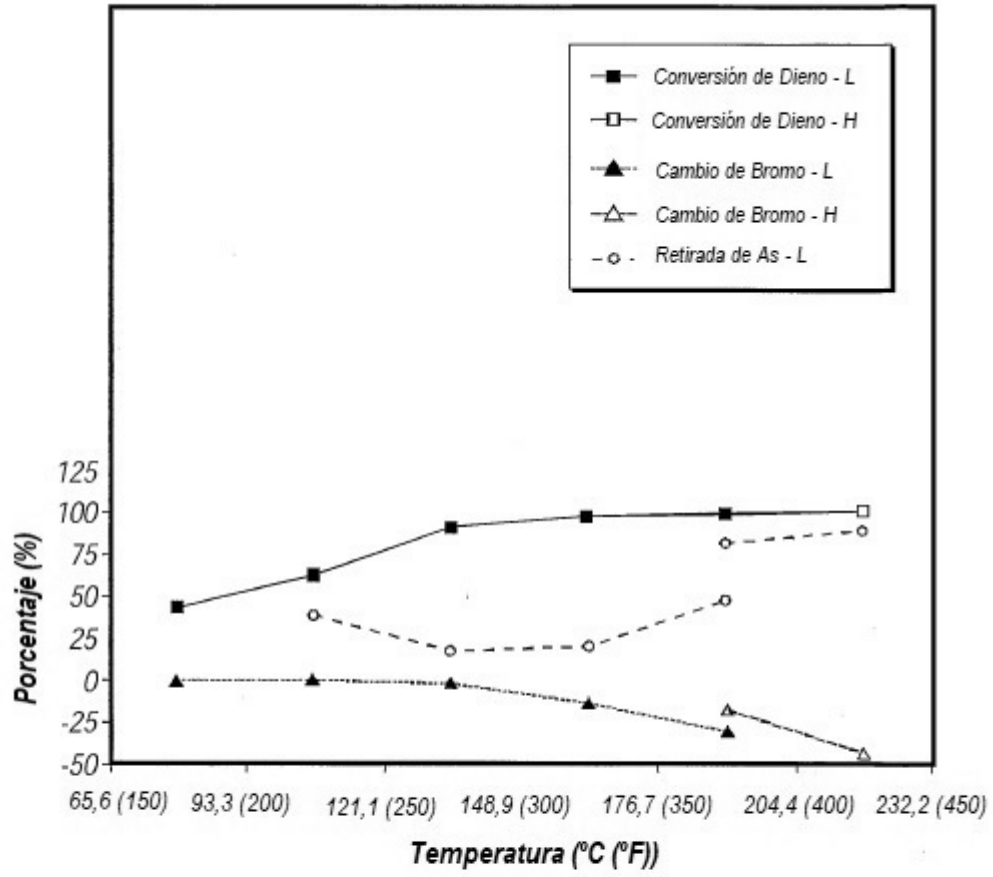


FIG. 2