

275368



PATENTE DE INTRODUCCION

I.C.I. Case B. 13674.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de desulfuración de un aceite de
" hidrocarburo ",

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en:
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la desulfuración de aceites de hidrocarburos.

Los aceites de hidrocarburos, tales como por ejemplo los obtenidos por destilación fraccionada de petróleo, están a menudo contaminados con impu

5.



275368

- rezas que contienen azufre. Para muchos objetos, es conveniente eliminar dichas impurezas. Por ejemplo, la desulfuración del material hidrocarburo, es una etapa necesaria en la obtención de metanol partiendo de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, obtenida por el "reforme" mediante vapor de una nafta de destilación directa. En este proceso es esencial que la nafta esté prácticamente exenta de azufre, ya que si el contenido de azufre de la misma es superior a 5 partes por millón aproximadamente, el catalizador usado en el proceso de "reforme" mediante vapor, se deteriora rápidamente en las condiciones comerciales normales.
- En la actualidad se conocen varios procedimientos de desulfuración que consiguen una disminución elevada del contenido de azufre de los aceites de hidrocarburos. Por ejemplo, el contenido de azufre de una nafta de destilación directa, puede reducirse de 200 - 1.000 partes por millón a 20 - 100 partes por millón, por tratamiento con ácido sulfúrico. El grado de desulfuración depende de la cantidad de ácido utilizada y del grado de mezcla del ácido con el hidrocarburo. Como variante, la desulfuración parcial puede conseguirse por hidro-desulfuración. Por ejemplo, se ha comprobado que el contenido de azufre de una nafta de destilación directa, de punto de ebullición hasta 165° C, puede disminuirse desde 357 partes por millón a 10 - 26 partes por millón, haciendo pasar el vapor mezclado con un volumen equimolecular de hidrógeno a la presión de 50 atmós-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



275368

- feras, sobre un catalizador que contenga molibdato de cobalto sobre alúmina a 380° C. Puede conseguirse un grado análogo de desulfuración, haciendo pasar el vapor, con hidrógeno o sin él, sobre un material de contacto que contenga óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro, de 350° C. a 450° C.
- 5.
- No se conoce proceso alguno de desulfuración susceptible de realizar en una etapa, una disminución a menos de 5 partes por millón del contenido de azufre de las naftas de destilación directa, corrientemente asequibles. Sin embargo, se ha comprobado que el problema de conseguir económicamente este grado de desulfuración, se resuelve utilizando un procedimiento que comprende una nueva combinación de etapas de desulfuración, como a continuación se especifica.
- 10.
- 15.
- De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona un procedimiento para la desulfuración de un aceite de hidrocarburo prácticamente libre de compuestos etilénica o acetilénicamente insaturados, que comprende tres etapas, de las cuales la primera está constituida por el tratamiento de aceite de hidrocarburo con ácido sulfúrico, en condiciones a continuación indicadas, y/o su vaporización y el hacer pasar luego el vapor así obtenido sobre un material de contacto integrado por óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro (con preferencia el primero) a una temperatura comprendida entre 350° C y 450° C.
- 20.
- 25.
- 30.



275368

- cuyo medio se elimina por lo menos el 70 % del contenido de azufre del aceite de hidrocarburo; la segunda etapa comprende el hacer pasar el hidrocarburo vaporizado, junto con hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 350° C y 450° C y a una presión de entre 1 y 50 atmósferas, sobre un catalizador de hidro-desulfuración, y la tercera etapa comprende el poner en contacto el producto de la segunda etapa con un material de absorción del sulfuro de hidrógeno.
- 5.
- 10.

- Como antes se indicó, la primera etapa del proceso comprende una o ambas de las dos fases o pasos de desulfuración especificados. Sin embargo, se prefiere que la primera etapa comprenda estos dos pasos o fases o sea el tratar el aceite de hidrocarburo con ácido sulfúrico, y luego vaporizarlo y hacer pasar el vapor así obtenido sobre un material de contacto que contenga óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro (con preferencia el primero) en las condiciones antes indicadas.
- 15.
- 20.

- El tratamiento con ácido sulfúrico, puede realizarse convenientemente a la temperatura ambiente o por debajo de ella. La temperatura de la mezcla de aceite y ácido, no ha de permitirse que se eleve por encima de unos 40° C. Una concentración conveniente de ácido sulfúrico, es de 90 a 98% en peso.
- 25.

- La mezcla de aceite y ácido que permanece después de la etapa de tratamiento con ácido sulfúrico, puede separarse convenientemente por proce-
- 30.



275368

dimientos electrostáticos.

5. Después de la separación electrostática del ácido, el aceite de hidrocarburo se lava con preferencia con un álcali acuoso, por ejemplo hidróxido sódico, para eliminar cualquier ácido sulfúrico restante, se separa electrostáticamente del álcali y finalmente se lava con agua.

10. El ácido separado puede introducirse nuevamente en el recipiente en que se mezclan el aceite de hidrocarburo y el ácido.

En la segunda etapa del proceso, la temperatura, con preferencia es del orden de 380° C. a 400° C, y la presión, con preferencia, está comprendida entre 4 y 20 atmósferas.

15. Los catalizadores adecuados de hidro-desulfuración, son el molibdato de paladio, platino o cobalto, sostenido sobre alúmina. Los catalizadores llamados de molibdato de cobalto, son bien conocidos y comprenden los óxidos de cobalto y de molibdeno, bien como tales o en forma combinada.

20. Un material adecuado susceptible de absorber sulfuro de hidrógeno, puede utilizarse en la tercera etapa del procedimiento. Sin embargo, el material absorbente con preferencia, comprende óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro (preferiéndose el primero). Estas sustancias tienen la ventaja de que absorben eficazmente el sulfuro de hidrógeno del vapor de hidrocarburo caliente, que por tanto no ha de enfriarse previamente.

30. El tratamiento con un material, de con-



275338

- tacto que contiene óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro, que puede constituir por lo menos parte de la primera etapa del procedimiento, y las etapas segunda y tercera del procedimiento, pueden llevarse a cabo en una operación, haciendo pasar el vapor de hidrocarburo, mezclando con hidrógeno, a través de un conjunto constituido por una capa de catalizador de hidro-desulfuración dispuesta entre dos capas cada una de las cuales contiene óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro.
5. to, pueden llevarse a cabo en una operación, haciendo pasar el vapor de hidrocarburo, mezclando con hidrógeno, a través de un conjunto constituido por una capa de catalizador de hidro-desulfuración dispuesta entre dos capas cada una de las cuales contiene óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro.
10. do de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro.

- El procedimiento a que este invento se refiere resulta especialmente adecuado para la desulfuración de una nafta de destilación directa, por cuya denominación se indica una mezcla de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos, obtenida por destilación fraccionada de petróleo y que tiene un punto de ebullición variable entre 100° C. y 200° C, aproximadamente. El procedimiento no es adecuado para la desulfuración de hidrocarburos que contengan cantidades apreciables de compuestos etilénica o acetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo, hidrocarburos obtenidos como resultado de un proceso de destilación destructiva, térmica.
15. ros parafínicos, nafténicos y aromáticos, obtenida por destilación fraccionada de petróleo y que tiene un punto de ebullición variable entre 100° C. y 200° C, aproximadamente. El procedimiento no es adecuado para la desulfuración de hidrocarburos que contengan cantidades apreciables de compuestos etilénica o acetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo, hidrocarburos obtenidos como resultado de un proceso de destilación destructiva, térmica.
20. cantidades apreciables de compuestos etilénica o acetilénicamente insaturados, tal como por ejemplo, hidrocarburos obtenidos como resultado de un proceso de destilación destructiva, térmica.

- Cuando se desulfura una nafta de destilación directa, de acuerdo con este invento, en la segunda etapa del procedimiento, se mezcló aquella con hidrógeno, con preferencia en la relación molar de 1:1.
25. lación directa, de acuerdo con este invento, en la segunda etapa del procedimiento, se mezcló aquella con hidrógeno, con preferencia en la relación molar de 1:1.

- Se ha comprobado que con objeto de reducir el contenido de azufre de una nafta de destilación directa, de acuerdo con este invento, en la segunda etapa del procedimiento, se mezcló aquella con hidrógeno, con preferencia en la relación molar de 1:1.
30. cir el contenido de azufre de una nafta de destilación directa, de acuerdo con este invento, en la segunda etapa del procedimiento, se mezcló aquella con hidrógeno, con preferencia en la relación molar de 1:1.



- ción directa, de 500 a 2.000 partes por millón a 2 - 5 partes por millón o menos lo cual es muy de desear si la nafta ha de utilizarse en un proceso de "reforme" mediante vapor, para la obtención de metanol por síntesis gaseosa, es importante que la mayor parte del azufre se elimine antes de la etapa de hidro-desulfuración. En el procedimiento de este invento, en la primera etapa del procedimiento se elimina más del 70 % del azufre. En el segundo paso, que se prefiere incluir en la primera etapa del procedimiento, la capa de óxido de cinc o su equivalente elimina prácticamente toda la cantidad restante de estos tipos de impurezas que contienen azufre, que dicho material puede eliminar, por ejemplo, mercaptanes, sulfuros, y disulfuros. Se cree que estas impurezas se absorben como tales o se hidrogenan al estado de sulfuro de hidrógeno, que luego se absorbe. Así, la cantidad de azufre restante es muy pequeña. El catalizador de hidro-desulfuración, cataliza la hidrogenación de compuestos de azufre orgánicos, tales como por ejemplo los tiofenos y los tiofanos, al estado de sulfuro de hidrógeno, que se absorbe por la capa final de óxido de cinc o su equivalente.
25. La relación de hidrógeno a sulfuro de hidrógeno en contacto con el catalizador de hidro-desulfuración, es muy elevada. Consecuentemente, es imposible que exista ninguna proporción detectable de compuestos de azufre orgánicos, en equilibrio con el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno, formado en la
5.
10.
15.
20.
30.



0 23368

reacción de hidro-desulfuración, y puede conseguirse un grado muy elevado de eliminación de azufre.

- La mezcla de vapor de nafta desulfurada y de hidrógeno, caliente, que se produce por el procedimiento preferido de este invento, puede mezclarse con vapor y utilizarse como material de alimentación en un procedimiento de "reforme" mediante vapor, para la obtención de metanol por síntesis gaseosa. Este es desde luego uno solamente de los usos de este invento, que encuentra una amplia aplicación a procedimientos industriales en los que los aceites de hidrocarburos necesitan desulfurarse en un grado elevado.
5. cedimiento preferido de este invento, puede mezclarse con vapor y utilizarse como material de alimentación en un procedimiento de "reforme" mediante vapor, para la obtención de metanol por síntesis gaseosa. Este es desde luego uno solamente de los usos de este invento, que encuentra una amplia aplicación a procedimientos industriales en los que los aceites de hidrocarburos necesitan desulfurarse en un grado elevado.
10. te invento, que encuentra una amplia aplicación a procedimientos industriales en los que los aceites de hidrocarburos necesitan desulfurarse en un grado elevado.

- Los ejemplos siguientes aclaran el procedimiento de este invento.
15. dimiento de este invento.

EJEMPLO 1.

- Una nafta venezolana de destilación directa de densidad 0,746 y punto de ebullición comprendido entre 103° C y 164° C, con un contenido de 250 partes por millón de azufre, se hizo pasar a través de una capa de óxido de cinc a 400° C. a una velocidad espacial horaria del líquido de 0,75. El contenido de azufre del producto era de 56 partes por millón. Este material parcialmente purificado, mezclado con un volumen equimolecular de hidrógeno, se hizo pasar a continuación a través de un catalizador que contenía 0,3 % de platino sobre alúmina, a 385° C, y luego a través de una capa de óxido de cinc en forma de perdigones de 3 mm. de diámetro, de 385° C, a 390° C.
20. partes por millón de azufre, se hizo pasar a través de una capa de óxido de cinc a 400° C. a una velocidad espacial horaria del líquido de 0,75. El contenido de azufre del producto era de 56 partes por millón. Este material parcialmente purificado, mezclado con un volumen equimolecular de hidrógeno, se hizo pasar a continuación a través de un catalizador que contenía 0,3 % de platino sobre alúmina, a 385° C, y luego a través de una capa de óxido de cinc en forma de perdigones de 3 mm. de diámetro, de 385° C, a 390° C.
25. clado con un volumen equimolecular de hidrógeno, se hizo pasar a continuación a través de un catalizador que contenía 0,3 % de platino sobre alúmina, a 385° C, y luego a través de una capa de óxido de cinc en forma de perdigones de 3 mm. de diámetro, de 385° C, a 390° C.
30. a 390° C.



275368

Las velocidades espaciales horarias del líquido a través de estas capas, eran respectivamente 1,1 y 0,75. El contenido de azufre del producto resultó ser inferior a una parte por millón.

5. EJEMPLO 2.

Una nafta de destilación directa, de densidad 0,72 aproximadamente, y punto de ebullición comprendido entre 55° C y 166° C, y que contenía 357 partes por millón de azufre, se trató con 2 % en peso de ácido sulfúrico al 98 % en un mezclador de placas vibratorias, y el contenido de azufre se redujo por este medio a 46 partes por millón. Este material parcialmente purificado se vaporizó a continuación y se hizo pasar junto con un volumen equimolecular de hidrógeno, a través de capas de molibdato de cobalto sobre alúmina y perdigones de óxido de cinc, en las condiciones siguientes

Temperatura	380° C
Presión	3,15 kg/cm ²

20. Velocidad espacial horaria del líquido sobre el catalizador de molibdato de cobalto 0,9
Velocidad espacial horaria del líquido sobre perdigones óxido cinc 1,2.

25. El contenido de azufre del producto, después de 7 días de aplicación del experimento, era de 1 - 3 partes por millón.

EJEMPLO 3.

30. Una nafta de destilación directa, procedente de Kuwait, de densidad 0,725 y punto de ebullición de 55° C a 166° C, con 250 partes por millón de



175308


5. azufre, se trató con el 2 % en peso de ácido sulfúrico de 96% en un mezclador tipo paleta, se lavó con sosa cáustica al 10 %, y finalmente se lavó con agua. El tratamiento redujo el contenido de azufre a 20 partes por millón.

10. A continuación la nafta se vaporizó, se mezcló con un volumen equimolecular de hidrógeno y se calentó previamente a 400° C, sometida a una presión total de 16 atmósferas. La mezcla de nafta e hidrógeno, se hizo pasar sucesivamente a través de una capa de perdigones de óxido de cinc, una capa de perdigones de molibdato de cobalto y, finalmente, una segunda capa de perdigones de óxido de cinc. Las velocidades espaciales horarias del líquido a través de estas capas, fueron respectivamente 2,4, 1;0 y 2,4. El contenido total de azufre de la nafta, después de este tratamiento, era de 3 - 5 partes por millón.

N O T A
=====

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España es: " PROCEDIMIENTO DE DESULFURACION DE UN ACEITE DE HIDROCARBURO "; caracterizándose por

27538
275,368



lo siguiente.

- 1^a.- Procedimiento de desulfuración de un aceite de hidrocarburo, prácticamente exento de compuestos etilénica o acetilénicamente insaturados, caracterizado por comprender tres etapas, de las cuales la primera comprende el tratar el aceite de hidrocarburo con ácido sulfúrico, en las condiciones antes indicadas, y/o el vaporizarlo y luego hacer pasar el vapor así obtenido sobre un material de contacto que contenga óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro, a una temperatura comprendida entre 350° C, y 450° C, y a una presión comprendida entre 1 y 50 atmósferas, por cuyo medio se elimina por lo menos el 70 % del azufre contenido en el aceite de hidrocarburo; la segunda etapa comprende el hacer pasar el hidrocarburo vaporizado, junto con hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 350° C y 450° C y a una presión comprendida entre 1 y 50 atmósferas, sobre un catalizador de hidro-desulfuración, y la tercera etapa comprende el poner en contacto el producto de la segunda etapa, con un material de absorción del sulfuro de hidrógeno.

- 2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque la primera etapa del mismo comprende el tratar el aceite de hidrocarburo con ácido sulfúrico, y luego el vaporizarlo y el hacer el vapor así obtenido, sobre un material de contacto que contenga óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro.

- 3^a.- Procedimiento, según lo especifica-



275368

do en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido sulfúrico es de una concentración ponderal de 90 a 98%.

5. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de aceite y ácido que queda después del tratamiento con ácido sulfúrico, se separa electrostáticamente.

10. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque el aceite separado se lava en álcali acuoso, se separa electrostáticamente de dicho álcali, y luego se lava con agua.

15. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido separado de la primera etapa del procedimiento, vuelve a introducirse en el recipiente donde se mezclan el aceite de hidrocarburos y el ácido.

20. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda etapa se realiza a una temperatura comprendida entre 380º C y 400º C.

25. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda etapa se realiza a una presión comprendida entre 4 y 20 atmósferas.

30. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado



porque el catalizador de hidro-desulfuración comprende molibdato de paladio, platino o cobalto, sostenido sobre alúmina.

5. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de absorción de sulfuro de hidrógeno, utilizado en la tercera etapa, comprende óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de cobalto.
10. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento con un material de contacto que comprende óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro, que puede constituir por lo menos parte de la primera etapa del procedimiento, y las etapas segunda y tercera del mismo, se realizan en una operación, haciendo pasar el vapor de hidrocarburo, mezclado con hidrógeno, a través de una masa constituida por una capa de catalizador de hidro-desulfuración, entre 2 capas, cada una de las cuales tiene óxido de cinc, óxido de manganeso u óxido de hierro.
15. 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aceite de hidrocarburos tratado, es una nafta de destilación directa.
20. 13^a.- Procedimiento, según reivindicación 12^a, caracterizado porque en la segunda etapa, la nafta se mezcla con hidrógeno en una relación molar de 1:1.
- 30.



275338

14ª.- " Procedimiento de desulfuración de un aceite de hidrocarburo "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

LABORATORIO Y MODELO