

30



P-31.286

PO-0228

30 MAR 1966

323155

323155

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E            D E            I N V E N C I O N

formulada el 16 de Febrero de 1966, con el nº 323.155

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de JAPAN GASOLINE CO., LTD., entidad japonesa, establecida en Nº 4, 2-Chome, Ohtemachi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA GASIFICAR FRACCIONES DE HIDROCARBURO QUE CONTIENEN AZUFRE"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para gasificar hidrocarburos, que comprende la combinación de un nuevo procedimiento de hidrosulfuración con un procedimiento de reforma por medio de vapor de agua, y, más particularmente, se refiere a un procedimiento extremadamente simplificado para obtener gas reformado que contiene H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, a partir de una alimentación de hidro-

5

323155

30 MAR



carburos que contiene azufre e hidrocarburos tales que tienen tres o más átomos de carbono, y que tienen un punto final de ebullición de 220°C o menos, sometiendo tal alimentación de hidrocarburos a un tratamiento de hidrodeshidrosulfuración utilizando un catalizador específico de níquel sulfurado y empleando gas de hidrógeno que contiene CO y CO<sub>2</sub>, efectuando así la hidrogenación de los compuestos de azufre contenidos en la alimentación, y convirtiendo los compuestos de azufre de dicha alimentación en sulfuro de hidrógeno y retirando dicho sulfuro de hidrógeno así formado, y añadiendo vapor de agua a la alimentación de hidrocarburos purificada, y subsiguientemente sometiendo la mezcla a un procedimiento de reforma por vapor de agua para provocar una reacción en la misma, descargando mientras tanto fuera del sistema de reacción una parte del gas así reformado, y reciclando otra parte del gas reformado, sin retirar de ella el CO y el CO<sub>2</sub>, a dicho procedimiento de hidrodeshidrosulfuración como gas que contiene hidrógeno, obteniendo de esta forma gas reformado que contiene H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>.

Es sabido que la hidrodeshidrosulfuración de hidrocarburos que contienen compuestos de azufre, por medio de un gas de hidrógeno que contiene CO y/o CO<sub>2</sub>, va acompañada de un desprendimiento de calor de una magnitud considerable, a causa de la presencia de CO y/o CO<sub>2</sub>. En este caso tiene lugar la hidrogenación del CO y/o CO<sub>2</sub>, que conduce a la formación de CH<sub>4</sub>, lo que produce un resultado adverso, tal como la elevación excesiva de la temperatura de reacción, una notable reducción en la utilización del hidrógeno, y un deterioro del catalizador implicado. En general, se han evitado tales dificultades empleando un gas que contiene hidró-

323155



5 geno tal, que estaba desprovisto de CO y CO<sub>2</sub>, o retirando el CO y CO<sub>2</sub> por un medio u otro antes de utilizar el gas, con el fin de proporcionar gas purificado al procedimiento de hidrodeshulfuración. Cuando se empleaba, por ejemplo, en el procedimiento de hidrodeshulfuración, gas de horno de coque o gas de hulla, en los que estaban contenidos CO y CO<sub>2</sub>, como gas que contiene hidrógeno, era necesario eliminar el CO y CO<sub>2</sub> de tales gases antes de que estos gases se empleasen en el procedimiento de hidrodeshulfuración como gas que  
10 contiene hidrógeno, sometiendo este gas que contiene CO y CO<sub>2</sub> a un procedimiento de purificación que comprende, por ejemplo, la conversión del CO, la absorción del CO<sub>2</sub> o una hidrogenación preliminar. Tal procedimiento de purificación del gas implicaba un coste de importancia considerable, y nunca era deseable desde el punto de vista económico. Otro  
15 ejemplo se refiere a una operación preliminar que se empleó para llevar a cabo la hidrodeshulfuración de las alimentaciones de hidrocarburos que habían de suministrarse a un procedimiento catalítico de reforma por medio de vapor de agua, y en esta operación el gas reformado producido durante la reacción se empleó como gas desulfurante que contiene hidrógeno en el procedimiento de desulfuración. También en este último ejemplo, el gas reformado se liberó del CO y CO<sub>2</sub> contenidos en él por medio de una serie de operaciones  
20 tales como la conversión del CO, la absorción del CO<sub>2</sub>, y posiblemente también por medio de una metanización, antes de emplear tal gas como gas que contiene hidrógeno.

La presente invención estudia la provisión de un procedimiento extremadamente eficiente y altamente económico, que permite el empleo de una parte del gas reformado  
30



5 producido en el procedimiento de la presente invención como gas que contiene hidrógeno en el procedimiento de hidrosulfuración, sin que tal gas reformado tenga que pasar por ninguna operación de eliminar del mismo el CO y el CO<sub>2</sub>, por medio del empleo de un catalizador específico de hidrosulfuración, que tiene una selectividad notabilísima de tal naturaleza que no causa ninguna hidrogenación del CO y el CO<sub>2</sub> durante el procedimiento de hidrosulfuración, aún cuando se emplee un gas que contiene hidrógeno que tiene  
10 CO y CO<sub>2</sub>, sin haber sido purificado previamente.

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un método simplificado y económico que comprende la combinación de un procedimiento de hidrosulfuración con un procedimiento de reforma por vapor de agua.

15 El procedimiento de la presente invención comprende la combinación de un procedimiento de hidrosulfuración con un procedimiento de reforma por vapor de agua, incluyendo el primero las operaciones de someter la fracción de hidrocarburo que contiene compuestos de azufre e hidrocarburos que tienen tres o más átomos de carbono y que tienen un punto final de ebullición de 220°C o menos, a un tratamiento de hidrosulfuración catalítica, convirtiendo así los compuestos de azufre contenidos en la misma en sulfuro de hidrógeno, y separar y retirar el sulfuro de  
20 hidrógeno formado, por medio de un aparato de separación de sulfuro de hidrógeno, e incluyendo el último procedimiento las operaciones de someter la fracción de hidrocarburos hidrosulfurada a una reacción de reforma por medio de vapor de agua, produciendo con ello gas reformado que  
25 tiene H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Una parte del gas reformado así  
30

323155

30



5 producido se lleva, como gas que contiene hidrógeno, al procedimiento de hidrodeshulfuración, sin haber separado del mismo el CO y el CO<sub>2</sub>. Este procedimiento único de la presente invención puede realizarse sólomente por medio del empleo de un catalizador de sulfuro de níquel tal como será descrito como catalizador del procedimiento de hidrodeshulfuración.

10 El catalizador que se emplea en el procedimiento de hidrodeshulfuración de la presente invención consta de un catalizador sólido que contiene, como su principal componente metálico, sustancialmente níquel sulfurado en una relación atómica de azufre a níquel comprendida entre 0,5 y 0,8. El contenido de níquel es de al menos 50% o más, en peso, del total de componentes metálicos que constituyen el catalizador. El catalizador puede tener, en coexistencia con el níquel, metales de transición tales como el cobre, cromo, manganeso y cinc, bien aisladamente o más de uno de ellos. El contenido total de los componentes metálicos del catalizador, en estado reducido, varía entre 1 y 60%, en peso, del peso total de catalizador. La selectividad del catalizador puede mejorarse preparándolo de tal manera que la superficie del catalizador granular esté revestida densamente con estos componentes metálicos. Aún cuando el procedimiento de sulfurar el catalizador no limita en absoluto el alcance de la presente invención, puede facilitar la comprensión de la presente invención, presentar algunos ejemplos de las operaciones necesarias para sulfurar el catalizador. Uno de los ejemplos incluye las operaciones de reducir el catalizador con gas que contiene hidrógeno, y subsiguientemente sulfurar el cataliza-

15

20

25

30

323155



dor reducido, bajo una temperatura de 200°C, y con gas que contiene hidrógeno, que se suministra a un caudal de 500 volúmenes/hora, en términos de hidrógeno, y concurrentemente con disulfuro de carbono que se suministra a un caudal de 10 vols/hora, en términos de disulfuro de carbono. Con esto, el catalizador es sulfurado gradualmente, comenzando por la parte más próxima a la entrada del último gas. Por medio de tal tratamiento, la relación atómica de azufre a níquel alcanzará un valor que varía entre 0,5 y 0,8, tomando el promedio de los valores del componente o componentes metálicos totales. Puede obtenerse también un catalizador de níquel en un estado sulfurado deseado reduciendo, con hidrógeno y a una temperatura de 350°C, un catalizador que ha sido impregnado con sulfato de níquel. Los soportes que se emplean en el procedimiento de la presente invención pueden ser cualquiera de los soportes ordinarios que comprenden óxidos inorgánicos, tales como alúmina, sílice y magnesia.

La reacción de hidrodesulfuración de la presente invención se lleva a cabo utilizando un catalizador específico de sulfuro de níquel tal como el que ha sido descrito anteriormente, y bajo las condiciones siguientes:

Una temperatura que varía entre 200° y 450°C, una presión de reacción comprendida entre la presión atmosférica y 100 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una relación molar de gas que contiene hidrógeno a alimentación de hidrocarburo comprendida entre 0,1 y 10, y una relación de velocidad espacial horaria de líquido de material de alimentación al catalizador, que varía entre 0,2 y 30.

En el aparato de separación de sulfuro de hidró-

323 155



geno, los productos de reacción del recipiente de hidrosulfuración son liberados de su sulfuro de hidrógeno. El procedimiento de separar el sulfuro de hidrógeno puede basarse en cualquiera de los métodos conocidos, incluyendo  
5 el método de adsorción, en el que se emplea adsorbente sólido tal como carbón vegetal o animal activado por ejemplo, óxido de hierro u óxido de cinc, el método de lavado, en el que se emplea una disolución acuosa de sustancialmente sustancias, tales como un álcali o una amina, y el método  
10 de extracción.

De estos métodos, el método de adsorción permite la separación del sulfuro de hidrógeno bajo presión, sin necesidad de enfriar los productos hidrosulfurados; Por esta razón, el método de adsorción es el más ventajoso industrialmente, en combinación con el procedimiento de reforma por vapor de agua.  
15

La alimentación de hidrocarburos desulfurados se introduce después en el procedimiento de reforma por vapor de agua, en el que el hidrocarburo se pone en contacto con vapor de agua para sufrir el reformado, y así se obtiene un gas reformado deseado. El catalizador de reforma empleado  
20 en el procedimiento de reforma por vapor de agua comprende, en general, un catalizador de níquel, pero el catalizador más preferido comprende un catalizador de níquel de varios componentes que contiene cobre, cromo y manganeso, en una  
25 relación tal que el contenido total de los tres primeros componentes metálicos es de 0,1 o menos, relación al níquel.

Las condiciones de la reforma por vapor de agua aplicables al procedimiento de la presente invención comprenden  
30



den una temperatura que varía entre 300°C y 950°C, una presión comprendida entre la presión atmosférica y una presión manométrica de 50 kg/cm<sup>2</sup>; y la relación molar adecuada de vapor de agua a 1 átomo de carbono de alimentación de hidrocarburos está en el intervalo de 1 a 7.

El producto o el gas reformado así obtenido contiene sustancias tales como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Es sorprendente observar, no obstante, que según el procedimiento de la presente invención, el gas reformado puede reciclarse a la tubería de suministro de alimentación de hidrocarburo en un punto muy próximo a la zona de hidrodeshidrosulfuración, sin que sean separados del mismo los óxidos de carbono tales como el CO y el CO<sub>2</sub> contenidos en él. En el caso en que el contenido de hidrógeno del gas reformado sea de 10 vols.% o más, el gas puede reciclarse a la tubería de suministro de alimentación de hidrocarburo, sin pasar por la operación de eliminar el CO y el CO<sub>2</sub>.

Haciendo ahora referencia a la figura 1 de los dibujos, no se necesita proporcionar una unidad de separación de gas para la conducción 9 de la figura 1, con la posible excepción de un equipo adicional para regular adecuadamente la presión y la temperatura del gas reformado, que incluya, por ejemplo, un compresor.

En la práctica presente del procedimiento de la presente invención, sin embargo, no se considera infrecuente emplear gas reformado que tiene un contenido de hidrógeno de 50 vols.% o menos. Sin embargo, ha de indicarse, que aún en el caso en que el contenido de hidrógeno del gas reformado sea tan bajo como 30 vols.% o menos, la operación no resultará afectada en lo más mínimo.

323155

30



La alimentación que se aplica al procedimiento de la presente invención incluye fracciones de hidrocarburos de petróleo que contiene compuestos de azufre y que tienen un punto final de ebullición de 220°C o menos, y estas fracciones de hidrocarburos incluyen fracciones de petróleo tales como gas de petróleo licuado, nafta directa, y gas licuado y gasolina procedentes de un craqueado térmico, de un craqueado catalítico o de un reformado catalítico, e hidrocarburos procedentes de la hulla, tales como aceite ligero de horno de coque, aceite ligero de gas de petróleo, y aceite ligero de alquitrán.

La presente invención se comprenderá más claramente por lectura de las siguientes descripciones detalladas de algunas de las realizaciones preferidas de la presente invención, en relación a los dibujos anexos, que se dan como ejemplos solamente, y en los que:

La figura 1 es un diagrama esquemático simplificado con el que se pretende ilustrar las operaciones individuales del procedimiento de la presente invención; y

la figura 2 es una representación esquemática de las operaciones individuales, de una forma más detallada, del procedimiento, en una realización preferida de la presente invención.

En la figura 1 de los dibujos, se lleva una alimentación 4 de hidrocarburo, que contiene azufre, juntamente con gas de reciclado, a una zona 1 de hidrodeshidrosulfuración llena del catalizador sólido que se pretende emplear para la hidrogenación. La alimentación 4 de hidrocarburo se hidrogena en esta zona y, a partir de la misma, se introduce en un aparato 2 de separación de sulfuro de hidrógeno, a



través de una tubería 5. Después de haber sido separada y desprovista del sulfuro de hidrógeno, la alimentación de hidrocarburo se transfiere, a través de una tubería 6, a un procedimiento 3 de reforma por medio de vapor de agua, para ser sometida a una reacción de reformado por vapor de agua. El gas que ha sido reformado por medio de dicho procedimiento 3, se descarga a través de una tubería 7. Una parte de este gas descargado se recicla, como gas que contiene hidrógeno, y a través de una tubería 9, a la zona 1 de hidródesulfuración, juntamente con la alimentación de hidrocarburo que contiene azufre. El resto del gas reformado se lleva, a través de una tubería 8, a un depósito de almacenamiento, por ejemplo, como producto final.

En la figura 2, se da a la alimentación 1 de hidrocarburo que contiene azufre un grado predeterminado de presión por medio de una bomba 2, y la alimentación puesta a presión se introduce, a través de una tubería 3, en un evaporador 4, y de aquí a un cambiador 5 de calor. Una vez gasificada y precalentada en estas unidades 4 y 5, la alimentación se introduce en primer lugar en un recipiente 6 de hidrogenación. La alimentación de hidrocarburo que ha sido hidródesulfurada en este recipiente 6, se lleva después a un recipiente 8 u 8' de separación del sulfuro de hidrógeno, a través de una tubería 7. La separación del sulfuro de hidrógeno en tal sistema de reacción se realiza, en general, haciendo trabajar alternativamente los dos lechos 8 y 8' de adsorción. La alimentación de hidrocarburo que ha sido liberada de sus ingredientes de azufre en los recipientes 8 y 8' de separación de sulfuro de hidrógeno, se retira de los mismos a través de una tubería 9. Después se

323155

30 M



mezcla la alimentación, en forma gaseosa, con una cantidad predeterminada de vapor de agua, que se suministra a través de una tubería 10. La mezcla de hidrocarburo gaseoso y vapor de agua se transfiere después a un precalentador 11, en el que la temperatura del gas mixto se eleva hasta un nivel predeterminado gracias al calor de combustión procedente de un combustible tal como fuel oil o gas combustible.

La mezcla calentada de gases se retira después del precalentador 11 y se transfiere, a través de una tubería 12, a un reformador 13 por vapor de agua. En él, la alimentación de hidrocarburo reacciona con el vapor de agua, y se produce el llamado gas reformado. El gas reformado así producido se transfiere desde aquí a una torre de enfriamiento, por medio de una tubería 14. No obstante, el calor del gas reformado se emplea de un modo efectivo sometiendo este gas a un intercambio de calor, tanto con la alimentación de hidrocarburo como con el vapor de agua, en su marcha hacia la torre de enfriamiento en los cambiadores de calor 5 y 16, y también en el evaporador 4.

El gas reformado que ha entrado en la torre de enfriamiento 15 a través de una tubería 14, se enfría en ella poniéndose en contacto con un agua de enfriamiento que desciende desde una parte superior de la torre. El agua de enfriamiento se transporta a la parte superior de la torre de enfriamiento por medio de una bomba 17, a través de una tubería 18.

El gas reformado enfriado se retira o descarga de la parte superior de la torre de enfriamiento. La parte principal del gas reformado que se retira de la torre de enfriamiento se lleva a un depósito de almacenamiento a través



de una tubería 19, para ser almacenado allí como producto final. El resto del gas reformado que se descarga se pone a presión por medio de un compresor 20, y se lleva a la tubería 3 de suministro de alimentación de hidrocarburo, para ser mezclado con la alimentación de hidrocarburo que se suministra a través de la misma, y la mezcla se lleva al recipiente de hidrodeshulfuración. Los ejemplos 2 y 3, que se describirán más adelante, se realizaron utilizando un sistema tal como el que se muestra en la figura 2.

#### EJEMPLO 1

Se suministraron 58 kg/h. de butano comercial que contiene 20 ppm. de azufre (calculado como azufre puro), juntamente con 6,1 m<sup>3</sup> normales/h de gas reformado de reciclaje de una composición tal y como se describirá más adelante, a un recipiente de hidrodeshulfuración lleno de catalizador sobre soporte de alúmina que contiene 15% de níquel en peso con respecto al catalizador, y se efectuó la hidrodeshulfuración del butano bajo las condiciones siguientes: una temperatura de reacción de 300°C, una presión manométrica de reacción de 2 kg/cm<sup>2</sup>, y una velocidad horaria de líquido de reserva de 8,8. Dicho catalizador contenía azufre en la relación atómica de azufre a níquel de 0,65.

La hidrodeshulfuración se siguió alimentando el gas resultante al recipiente de separación de sulfuro de hidrógeno, en el que se separó el sulfuro de hidrógeno y se eliminó adsorbiéndolo por medio de un adsorbente de ZnO bajo una temperatura de 280°C y una presión manométrica de 1,5 kg/cm<sup>2</sup>. El análisis realizado en el butano descargado del recipiente de separación del sulfuro de hidrógeno, mos-

# 323155

tró que el peso del contenido de azufre era de 1 ppm o menos. Subsiguientemente, el butano desulfurado se mezcló con vapor de agua a un caudal de 180 kg/h, y se precalentó. La mezcla de butano y vapor de agua se cargó después en un aparato reformador por vapor de agua. Este aparato reformador por vapor de agua, que estaba calentado exteriormente, era del tipo que se empleaba comúnmente en el procedimiento de reforma por vapor de agua a alta temperatura. El catalizador empleado era un catalizador sobre soporte de alúmina-sílice que contenía 15% en peso de níquel con respecto al peso total de catalizador. La cantidad de catalizador que formaba una masa compacta era de 360 kg, y el reformador se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones predeterminadas: la temperatura del gas a la salida del aparato reformador era 850°C, y la presión del gas a la salida del aparato reformador era de 0,5 kg/cm<sup>2</sup> en manómetro. El gas reformado producido en el aparato reformador se enfrió bruscamente por medio de agua de enfriamiento, y se enfrió después hasta la temperatura ambiente. La parte principal del gas enfriado se llevó al depósito de almacenamiento, mientras que el resto del gas se recicló al recipiente de hidrosulfuración como gas de hidrógeno hidrosulfurado. El gas reformado se obtuvo en un caudal de 340 m<sup>3</sup> normales/h (calculándolo como gas seco), y la composición del gas obtenido era como sigue:

## Composición de gas producto (como gas seco)

H <sub>2</sub>	73,5 vols %
CO	12,6 "
CO <sub>2</sub>	13,9 "
CH <sub>4</sub>	trazas



323155

EJEMPLO 2

En este ejemplo se empleó el mismo sistema que el que se muestra en la figura 2. La alimentación comprendía una fracción de nafta de petróleo crudo del Este Medio, con las siguientes propiedades físicas: punto inicial de ebullición, 41°C, punto de ebullición de 50%, 75°C, y punto final de ebullición, 128°C; peso específico ( $d_4^{15}$ ), 0,680, y contenido de azufre en peso, 262 ppm.

Dicha nafta de alimentación se suministró, juntamente con gas de reciclado reformado, de una composición tal y como se describirá más adelante, a un recipiente de hidrosulfuración lleno de catalizador sobre soporte de alúmina que contenía níquel en una proporción de 15%, en peso, del peso total de catalizador, suministrándose dicha nafta a un caudal de 285 kg/h, y suministrándose dicho gas de reciclado reformado a un caudal de 19,2 m<sup>3</sup> normales/h. La hidrosulfuración se efectuó en dicho recipiente bajo las condiciones siguientes: temperatura de reacción, 320°C; presión manométrica de reacción, 12 kg/cm<sup>2</sup>, y velocidad espacial horaria de líquido, 4. Este catalizador empleado en la operación de hidrosulfuración contenía azufre en la relación atómica de azufre a níquel de 0,65. Siguiendo el procedimiento de hidrosulfuración, la nafta desulfurada se llevó al recipiente de separación de sulfuro de hidrógeno, en el que se liberó del sulfuro de hidrógeno adsorbiéndolo por medio de adsorbente de ZnO, a 300°C y bajo la presión manométrica de 11,5 kg/cm<sup>2</sup>. La nafta procedente del recipiente de separación de sulfuro de hidrógeno se analizó, y el resultado fué que el contenido de azufre era de 1 ppm o menos. En otras pala-

323155

30



bras, se elimin6 el 99,6% o m6s de azufre. La nafta, una vez eliminado de ella el sulfuro de hidr6geno, se mezcl6 con vapor de agua que se suministr6 a un caudal de 725 kg/h y la nafta se precalent6, y la mezcla se transport6 al aparato reformador por vapor de agua. El catalizador empleado en el aparato reformador era un catalizador de reforma que contenia niquel. El peso del catalizador que formaba una masa compacta era de 340 kg, y el reformador se llev6 a cabo bajo las siguientes condiciones: la presi6n del gas a la salida del aparato reformador era de 10 kg/cm<sup>2</sup> en man6metro, y la temperatura del gas a la salida del aparato reformador era de 500°C. El gas reformado producido en el aparato reformador por vapor de agua se sometio a un enfriamiento en la torre de enfriamiento, antes de que la parte principal del mismo fuese almacenada como producto final. El resto del gas reformado se recicl6 al recipiente de hidrodeshidrosulfuraci6n como gas que contiene hidr6geno que tenia que emplearse en el procedimiento de hidrodeshidrosulfuraci6n. La producci6n de este gas producto, calculada como equivalente en gas seco, fue de 600 m<sup>3</sup> normales/h, y la composici6n era como sigue:

Composici6n del gas producto (como gas seco)

	H <sub>2</sub>	25,2 moles %
	CO	1,1 "
25	CO <sub>2</sub>	22,1 "
	CH <sub>4</sub>	51,6 "

EJEMPLO 3

Tambi6n en este ejemplo se emple6 el mismo sistema que el que se muestra en la figura 2. La alimentaci6n

323155

30



comprendía una fracción de nafta de petróleo crudo del Este Medio, siendo tales las propiedades físicas que el punto inicial de ebullición era de 39,5°C, el punto de ebullición de 50%, 83,0°C, y el punto final de ebullición 147°C; el peso específico ( $d_4^{15}$ ) era 0,706; y el contenido de azufre era de 300 ppm en peso.

Esta nafta se suministró, como alimentación, a un caudal de 85 kg/h, juntamente con gas de reciclado reformado de una composición tal y como se describe más adelante, que se suministró a un caudal de 6,7 m<sup>3</sup> normales/h, al recipiente de hidrodesulfuración lleno de catalizador sobre tierra de infusorios, que contenía una proporción de níquel del 43%, en peso, con respecto al peso total de catalizador. La hidrodesulfuración se realizó bajo las siguientes condiciones: temperatura de reacción de 300°C, presión de reacción de 2,5 atm, y velocidad espacial horaria de líquido de 1,0. Dicho catalizador contenía azufre en la relación atómica de azufre a níquel de 0,65. El efluente procedente del recipiente de hidrodesulfuración se llevó después al recipiente de separación de sulfuro de hidrógeno, en el que se eliminó el sulfuro de hidrógeno adsorbiéndolo por medio de adsorbente de ZnO, bajo una temperatura de 280°C, y una presión de 2 atm. El análisis de la nafta retirada del recipiente de separación de sulfuro de hidrógeno dió como resultado que el contenido de azufre era de 2 ppm. Esto significa que el tanto por ciento de desulfuración realizado era del 99,3%. La nafta que se liberó de sulfuro de hidrógeno se mezcló con vapor de agua que se suministró a un caudal de 432 kg/h, y la nafta se precalentó. Esta mezcla se llevó después al aparato reformador por vapor de agua.

323155

30 M



El catalizador empleado en el aparato reformador era un catalizador de sílice-alúmina-magnesia que contenía 20% de níquel y 2% de potasio en una proporción en peso con respecto al peso total de catalizador. La cantidad de catalizador que formaba una masa compacta era de 150 kg, y la reforma se efectuó bajo las siguientes condiciones: temperatura del gas a la salida del aparato reformador, 550°C, y presión del gas a la salida del aparato reformador, 1 atm. El gas reformado producido en el aparato reformador se enfrió en la torre de enfriamiento. La parte principal del gas enfriado se almacenó como producto final, mientras que el resto se recicló al recipiente de hidrodeshidrosulfuración como gas que contiene hidrógeno para su empleo en la operación de hidrodeshidrosulfuración. El rendimiento de gas producto, calculado como gas seco equivalente, fué de 415 m<sup>3</sup> normales/h, y la composición del gas era como sigue:

Composición del gas producto (como gas seco)

	H <sub>2</sub>	67,7 vols %
	CO	4,9 "
20	CO <sub>2</sub>	20,6 "
	CH <sub>4</sub>	6,8 "

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Japón el 17 de Febrero de 1965, bajo el número 9066/1965, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

=====

•••••

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan a cotninuación para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5                   1.- Un procedimiento para gasificar fracciones de hidrocarburo que contienen azufre que comprende las operaciones de hidrodeshulfurar fracciones de hidrocarburo que contiene compuestos de azufre o hidrocarburos que tienen 3 o más átomos de carbono y que tienen un punto final de ebullición
- 10 de 220°C. o menos en la zona de hidrodeshulfuración usando catalizador sólido, separar y retirar sulfuro de hidrógeno contenido en los hidrocarburos hidrogenados de dicha zona de hidrodeshulfuración en un medio de retirar sulfuro de hidrógeno, añadir vapor de agua a las fracciones de hidrocarburo
- 15 resultantes, efectuar reforma por vapor de agua catalítica -de las fracciones de hidrocarburo en la zona de reforma provista con un lecho de catalizador de reforma que contiene níquel, producir con ello gas reformado que contiene H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, caracterizado por el hecho de que el catalizador
- 20 sólido dispuesto en dicha zona de hidrodeshulfuración contiene, como el componente principal de catalizador, níquel sulfurado sustancialmente en una relación atómica de azufre a níquel comprendida entre 0,5 y 0,8 y porque una parte del

323155 30 M



gas así reformado es reciclado inmediatamente a dicha zona de hidrodeshulfuración como el gas que contiene hidrógeno sin que el CO y el CO<sub>2</sub> contenidos en él sean eliminados.

5                   2.- Un procedimiento de gasificar fracciones de hidrocarburo descrito en la reivindicación 1, en el cual la hidrodeshulfuración es realizada bajo una temperatura comprendida entre 200 y 450°C., una presión comprendida entre la presión atmosférica y 100 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, y  
10 una relación de alimentación en moles de gas que contiene hidrógeno a fracción de hidrocarburo comprendida entre 0,1 y 10, y una relación de velocidad espacial horaria de líquido de alimentación a catalizador comprendida entre 0, 2 y 30.

15                   3.- Un procedimiento de gasificar fracciones de hidrocarburo descrito en las reivindicaciones 1 y 2, en el cual es usado adsorbente sólido para la separación y eliminación de sulfuro de hidrógeno.

20                   4.- Un procedimiento de gasificar fracciones de hidrocarburo descrito en las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el catalizador de reforma utilizado en el proceso de reforma por vapor de agua contiene manganeso, cromo y cobre añadidos a níquel como los componentes metálicos y el contenido total de dichos manganeso, cromo y cobre es 10% o menos, en peso, del peso total de níquel.  
25

30                   5.- Un procedimiento de gasificar fracciones de hidrocarburo descrito en las reivindicaciones 1 a 4, en el cual es añadido vapor de agua, en el proceso de reforma por vapor de agua, en la relación molar de vapor de agua a 1 átomo de carbono de hidrocarburo comprendida entre 1 y 7, y

30 MAR 1900

323155

el proceso de reforma por vapor de agua es realizado bajo las siguientes condiciones: una temperatura comprendida entre 300° y 950°C., y una presión comprendida entre la presión atmosférica y 50 kg/cm<sup>2</sup> manométricos.

5                   6.- Un procedimiento para gasificar fracciones de hidrocarburo que contienen azufre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

10                   Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 30 MAR 1900

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

MES.  
21/04

