

Caso p.1850



332400
1936

PATENTE DE INVENCION
por 20 años

por "Un procedimiento para la desulfuración de un hidrocarburo aromático" - - - - -

a favor de: THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliada en Britannic House, Finsbury Circus, LONDON, E.C.2 (Gran Bretaña).

- - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la desulfuración de fracciones que contienen hidrocarburos aromáticos por combinación del azufre con níquel, y a la hidrogenación de este material desulfurado.

5 Es sabido que en algunos empleos los hidrocarburos aromáticos, en particular los aromáticos de bajo punto de ebullición tales como el benceno y tolueno, un muy pequeño contenido de azufre es llamado a separarse. Por ejemplo es deseable que el benceno requerido para la hidrogenación del ciclohexano tenga un
10 contenido de azufre muy bajo si el proceso de hidrogenación empleado usa un catalizador sensible al azufre tal como níquel.

Es también conocido que el azufre se combina con el níquel a temperaturas moderadas y presiones y por ésto un proceso en el



4 00

- 2 -

que los aromáticos son desulfurados sobre níquel es potencialmente posible. No obstante se ha comprobado que para que un proceso tal resulta efectivo durante largo tiempo ha de operarse en presencia de hidrógeno. Esto se cree es debido al hecho que el azufre está presente como compuestos orgánicos de azufre y que cuando el azufre es absorbido, radicales orgánicos insaturados se producen con tendencia a polimerizarse en la superficie del níquel reduciendo la actividad catalítica suya. Si se utiliza el hidrógeno estos radicales insaturados son hidrogenados para dar hidrocarburos saturados inicos. La necesidad de haber presente hidrógeno entonces introduce el riesgo de la hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos y el valor práctico de un proceso de desulfuración sobre níquel de este modo gira sobre si es posible hallar condiciones en las que la desulfuración se realice sin apreciable hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos.

La presente invención está interesada con el control de la presión parcial de hidrógeno durante a lo menos la etapa inicial cuando el níquel tiene elevada actividad de hidrogenación.

Según la presente invención por esta razón un procedimiento para la desulfuración de una fracción que contiene hidrocarburo aromático conteniendo de 1 a 50 ppm en peso de azufre sin apreciable hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos comprende el paso de la fracción en la fase líquida o vapor, y en presencia de hidrógeno, sobre níquel soportado a una elevada temperatura y presión tal que el azufre se combina con el níquel pero no se produce una substancial cantidad de sulfuro de hidrógeno, siendo el equilibrio de la presión parcial del hidrógeno mayor que la mínima necesaria para prevenir la desactivación catalítica pero menor que aquella en la que 10 mol% de hidrogenación de los hidrocarburos



aromáticos ocurre.

En un adicional aspecto la invención consiste en un procedimiento en el cual una fracción conteniendo hidrocarburo aromático es desulfurada por el proceso antes mencionado, para producir una fracción que contiene hacia 2 ppm. en peso de azufre, y esta fracción es hidrogenada en dos etapas ambas empleando catalizadores de níquel soportado, en el que no menos que 90% en peso y no más que 99% en peso de la fracción es hidrogenada en la primera etapa de hidrogenación, con la reacción de hidrogenación siendo substancialmente completada en la segunda etapa de hidrogenación, la temperatura de la primera etapa de hidrogenación estando controlada por enfriamiento y la segunda etapa de hidrogenación no siendo enfriada.

La fracción conteniendo hidrocarburo aromático necesariamente no consiste totalmente de aromáticos pero sino son los preferidos otros componentes son los hidrocarburos saturados. De preferencia, no obstante, el material de carga contiene a lo menos el 95% en peso de hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos preferidos es el benceno y subsiguiente discusión, de desulfuración, y de hidrogenación será basada en el tratamiento de estas sustancias. La producción de ciclohexano por la hidrogenación de benceno es un proceso industrial importante, ya que el ciclohexano es empleado en la manufacturación del nylon como un solvente y como un reactivo en síntesis química. El grado de fibra ciclohexano para la producción de nylon, debe tener una pureza no menor que 99.5% y un contenido total aromático menor que 500 ppm. en peso. El presente procedimiento de desulfuración es capaz de proceder con materiales de carga de 1 a 50 ppm en peso y de preferencia no más que 10 ppm. en peso de azufre en cualquier forma, inclu-



yendo el azufre tiofénico. Materiales de carga conteniendo elevadas cantidades de azufre pueden ser sometidas a cualquier proceso de hidrodeshulfuración catalítica, empleando catalizadores de pobre actividad de hidrogenación, por ejemplo, óxidos de cobalto y molibdeno en alúmina, para reducir el contenido de azufre al nivel deseado, o más que una etapa de desulfuración según el presente procedimiento puede ser empleada y el presente procedimiento de desulfuración comprende tales etapas de hidrodeshulfuración. Si una preliminar hidrodeshulfuración es efectuada el sulfuro de hidrógeno producido debe ser apartado antes de que el material de carga entra en contacto con el material níquel soportado en el proceso siguiente de desulfuración. Las etapas de hidrogenación de la invención pueden usar un material de carga aromático conteniendo hacia 2 ppm en peso de azufre, aunque el procedimiento de desulfuración es capaz de producir un producto conteniendo menos que 1 ppm en peso de azufre.

Las referencias de los contenidos de azufre en esta descripción son tanto para azufre combinado como sin combinar, pero están expresadas como el elemento.

El níquel es susceptible de desactivación por los materiales que contienen azufre aunque tiene un número de ventajas sobre otras sustancias empleadas para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos. Los catalizadores de níquel soportado empleados en el presente procedimiento pueden incorporar cualquiera de los materiales de soporte naturales o sintéticos conocidos, tales como los óxidos refractarios de los elementos de los Grupos II a V de la Tabla periódica o kielselgur, piedra pómez o sepiolita. La sepiolita es el material preferido y el catalizador preferido para ambos procesos de desulfuración e hidrodeshulfuración de la invención es níquel en se-



- 5 -

piolita preparado y activado de acuerdo con la explicación de la patente británica nº 899.652. No es esencial, no obstante, que el mismo catalizador sea empleado en el proceso de desulfuración como en cualquier subsiguiente proceso de hidrogenación o en ambas etapas de los procesos de hidrogenación.

El níquel en sepiolita preparado y activado según la mencionada patente británica puede contener de 1 a 50% en peso de níquel (expresado como níquel elemental) y más particularmente de 5 a 25% en peso. Un catalizador tal tiene una gran área de superficie de níquel, y tiene alta actividad y selectividad. Es capaz de mantener su actividad de hidrogenación en las etapas de hidrogenación de la invención hasta una proporción atómica azufre:níquel de 0.1:1 y su capacidad total de azufre es mucho más elevada que ésta. Nosotros hemos comprobado que la absorción de azufre se realiza a lo menos hasta 0.75:1 en proporción atómica azufre:níquel. Ya que la capacidad de azufre del material de níquel soportado es elevada y es conocida es posible suministrar una cantidad suficiente para dar una vida catalítica económica. Se ha comprobado que una vida en exceso de un año puede ser obtenida con níquel en sepiolita empleando un material de carga conteniendo 1.3 ppm. en peso de azufre tiofénico.

En adición al requerimiento en el proceso de desulfuración que una pequeña cantidad de hidrógeno debe estar presente para prevenir la desactivación de la superficie del catalizador, la extensión de la hidrogenación debe ser controlada, a lo menos cuando la superficie del catalizador es fresca, para prevenir que ocurra una excesiva elevación de temperatura, ya que la hidrogenación de benceno sobre níquel es una reacción exotérmica. La técnica actualmen-



te a ser descrita asegura que la hidrogenación en el proceso de desulfuración ocurre solamente en una aceptable extensión, y por lo tanto que solamente una aceptable cantidad de calor es desarrollada.

5 Como antes se ha dicho se ha comprobado que la presencia de hidrógeno es necesaria si un proceso de desulfuración empleando un catalizador de níquel soportado es operado durante un periodo razonable. La cantidad de hidrógeno requerido no obstante, es pequeña, y como hemos dicho, es ampliamente suministrada por
10 la elección de una presión conveniente parcial de hidrógeno.

 Los constantes equilibrios pueden ser calculados por la reacción $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ de la conocida Free Energies of Formation de benceno y de ciclohexano a varias temperaturas. En la suposición de varios niveles de conversión de benceno a ciclohexano es
15 posible calcular la presión parcial de hidrógeno en equilibrio y construir un diagrama de presión parcial de hidrógeno frente a la temperatura. Este se muestra en la figura 2 del dibujo. Cada curva es de una proporción dada particular de ciclohexano a benceno en mol%.

20 En la figura 2 se aprecia que hay una significativa presión parcial de hidrógeno en equilibrio a temperaturas cerca los 400°F (204°C) igual a niveles bajos de conversión. A una presión parcial de hidrógeno de solamente 0,034 atmósferas se ha calculado que hay a lo menos cien veces más hidrógeno que el mínimo requere
25 rido para prevenir la desactivación de la superficie del catalizador por polimerización. Aunque no lo muestra la figura 2, una presión parcial de hidrógeno suficiente para prevenir la desactivación de la superficie del níquel puede ser obtenida a temperaturas inferiores a 122°F (50°C).



Una conversión de 5 mol% puede ser mirada como compromiso satisfactorio entre la necesidad de evitar excesiva hidrogenación y el requerimiento de suministrar una presión parcial de hidrógeno adecuada, y con referencia a la figura 2 esta muestra que tal nivel de conversión le suministrará una presión parcial de hidrógeno de 0,034 atmósferas 400°F (204°C). Una conversión de 10 mol % puede verse que suministra una presión parcial de hidrógeno ligeramente mayor que ésta de 400°F (204°C).

Se ha comprobado que el control de presión del hidrógeno introducida en el reactor de desulfuración puede llevar en el caso de un catalizador fresco, a una temperatura incontrolada, ya que en este caso por alimentación de hidrógeno a una presión predeterminada una excesiva cantidad puede ser introducida. En la presente invención el control del flujo es por esto usado.

La reacción de desulfuración puede ser conducida en fase líquida o de vapor o mixta (gas/líquido). La operación en fase vapor es la preferida. Si la fase líquida es empleada es preferible que el flujo sea ascendente en el reactor. Un catalizador de lecho fijo o fluidizado puede ser empleado. En el caso de uno fluidizado elevadas velocidades del líquido pueden causar que el catalizador sea arrastrado con el producto, en cuyo caso un depósito de sedimentación será necesario para recuperar el producto.

La reacción de desulfuración debe preferiblemente ser en la fase vapor para permitir que la presión parcial de hidrógeno estar al nivel bajo deseado. La presión máxima de la planta está restringida a la presión de vapor del benceno a la temperatura deseada de operación. A 400°F (204°C) la presión de la planta está así restringida a cerca 13,6 atmósferas, y a 450°F (230°C) a cerca 20,4 atmósferas. La operación a favorables temperaturas altas medias que la ca-



pacidad de azufre y actividad de desulfuración del catalizador sean aumentadas y también el equilibrio de presión parcial de hidrógeno es aumentado.

En la práctica un límite superior de temperatura de operación es determinado por la irrupción de reacciones secundarias, tales como cracking, isomerización y apertura de anillos. De éstas el cracking es la más importante. Cuando el catalizador está parcialmente desactivado la temperatura de operación puede ser elevada sin que se realice formación de subproductos.

El tiempo de velocidad debe ser lo más elevado posible consistente con el nivel requerido de desulfuración. Teniendo en cuenta lo expuesto antes, la extensión de la hidrogenación de los aromáticos está limitada a no más que el 10% del volumen y las condiciones favorables del proceso para activar éste pueden ser elegidas de los órdenes siguientes:

Temperatura	50 a 290°C (de preferencia 75 a 250°C)
Presión	0 a 13,6 atmósferas (de preferencia 6,8 a 34 atmósferas)
Tiempo de velocidad	0.05 a 10 v/v/hr. (de preferencia 0.2 a 5.0 v/v/hr.)
Proporción hidrógeno: hidrocarburo de entrada, en el alimento total	0.01:1 a 0.5:1 molar (de preferencia 0.05 a 0.2:1 molar).

Si se producen temperaturas elevadas deben estar dentro del orden dado. Así la temperatura en la salida del reactor no debe exceder del límite superior del orden y la temperatura de entrada debe estar por encima del límite inferior. También el límite superior debe aplicarse al aumento de temperatura usable sin significativa formación de subproductos cuando el níquel está sulfurado



comparado con la usable cuando está fresco.

Es posible ajustar las condiciones de la reacción para la desulfuración de benceno de manera, por ejemplo, que un equilibrio de la presión parcial de hidrógeno de cerca 10 de presión absoluta (libras por pulgada) se obtenga. No obstante, una presión parcial de hidrógeno de 0.01 a 10 psia. puede ser empleada hasta que la proporción atómica azufre:níquel excede a 0.1:1.

Si el producto de la reacción ha de ser separado inmediatamente en normalmente productos líquido e hidrógeno en un separador que opera a lo menos a la presión de reacción (o sea a una elevada presión convencional del separador), la técnica descrita en nuestra patente británica nº 41939/65 es particularmente favorable. El problema es que la cantidad de hidrógeno que se disuelve en el benceno en el separador no varíe mucho de la cantidad total de hidrógeno presente y que bajo estas circunstancias el aumento de la requerida presión de reacción es lenta y tiene un límite limitado. En una solicitud pendiente es expuesta una técnica de alimentación adicional de hidrógeno u otro gas al separador, lo cual resuelve la dificultad.

No obstante si es deseable hacer que el procedimiento de desulfuración aquí descrito parta de un proceso comprensible, es decir un proceso en el cual el material desulfurado es ulteriormente procesado bajo presión y en presencia de hidrógeno, esto puede darse por conexión directa sin necesidad de un separador de presión elevada.

El material conteniendo hasta 2 ppm. por peso de azufre, derivado del proceso de desulfuración descrito, puede ser hidrogenado sobre un níquel soportado en dos etapas. La primera de éstas será designada la etapa "reactor principal" y la segunda etapa



"reactor de acabado".

El material que entra en el reactor principal está de preferencia en fase mixta (gas/líquido), y está de preferencia en fase vapor en la salida del reactor. Puede estar en fase mixta o en fase vapor a la salida del reactor, dependiendo de la extensión en que la hidrogenación se realiza en el reactor y la extensión de enfriamiento. El material que sale puede posiblemente estar en fase vapor, pero en este caso como la temperatura de salida está fijada una gran cantidad de reciclo refrigerante es necesario. Puesto que el grueso de hidrogenación ocurre en la primera etapa de hidrogenación o sea en el reactor principal, la mayor parte del calor producido por la reacción de hidrogenación es producido en esta etapa y el enfriamiento es por esto, necesario para controlar la temperatura de la etapa dentro de los límites deseados. Este enfriamiento puede ser efectuado por reciclo de líquido o por el empleo de un reactor tubular refrigerado. El líquido puede ser convenientemente reciclado desde la salida del reactor principal. El uso del reciclo líquido mediante velocidad lineal a través del reactor va en aumento, con consiguiente ampliación del reactor para llevar a cabo el mismo tiempo de contacto. Esto puede ser evitado empleando un reactor tubular refrigerado, con el catalizador en los tubos y un agente refrigerante pasando entre ellos. De esta forma la elevación de temperatura en los tubos es limitada al orden requerido. En este tipo de reactor un término medio elevado de la temperatura del lecho del catalizador puede alcanzarse para dar un nivel de hidrogenación que es posible con un reactor adiabático. Los agentes más convenientes de refrigeración para el reactor tubular refrigerado son el vapor, agua bajo presión, gas o realmente cualquier substancia que sea térmicamente estable dentro del orden de temperatura del proceso.



En un sistema tal el factor de limitación en la proporción en que el calor puede ser apartado del catalizador a una temperatura aceptable dentro del orden. Si un reactor tubular refrigerado es empleado como medio reactor de hidrogenación esta etapa es de preferencia en fase vapor durante toda ella, ya que de otra manera pueden ocurrir dificultades de distribución.

El medio de reciclo más conveniente es ciclohexano y deseablemente este es, en lo posible, en fase líquida a la entrada del reactor principal, ya que el calor de vaporización debe ayudar el efecto refrigerador, y el mínimo de ciclohexano para efectuar el enfriamiento necesario puede ser reciclado. Estos medios para que el alimento total del proceso de hidrogenación, es decir ciclohexano y benceno desulfurado fresco, entran en el reactor principal a la más baja temperatura posible, previniendo que la temperatura sea lo bastante elevada, para que el catalizador sea lo suficientemente activo para dar el grado requerido de hidrogenación. Con el objeto de lograr la conversión completa a ciclohexano en una etapa será necesario restringir la temperatura de salida por debajo los 300°C de otra manera la reacción de hidrogenación no es complementaria. En realidad la temperatura de reacción deberá ser menor que cerca los 200°C , de manera que la presión parcial de hidrógeno pueda estar a un conveniente nivel en relación con la presión total. Además, para obtener la conversión completa y al mismo tiempo mantener la temperatura elevada a través del reactor a un valor conveniente el reciclo requiere un nivel que pueda irregularmente bajar la presión parcial de hidrógeno. Las alternativas de emplear una presión total elevada o un muy grande exceso de hidrógeno deben ser impracticables en un procedimiento comercial.

Para obviar estas dificultades a las etapas de hidrogenación



de la invención se usa un reactor de acabado sin refrigerar. De 90 a 99% en peso y de preferencia cerca el 95% en peso el ciclohexano es producido en el reactor de hidrogenación principal con el resto de la conversión realizándose en el reactor de acabado. Con
5 estos niveles bajos de conversión en el reactor principal una temperatura elevada de salida del reactor principal puede ser empleada como si 100% de conversión fuera intentada en el reactor principal, mientras se mantiene una satisfactoria presión parcial de hidrogenación.

10 Una presión parcial de hidrogenación elevada es más fácilmente mantenida en el reactor de acabado que en el reactor principal, y la totalidad de hidrogenación se logra sin una elevación de temperatura inaceptable, aún cuando no se emplee refrigeración. El reactor de acabado puede operar en fase mixta (gas/líquido) o fase
15 vapor, y su temperatura de salida debe ser, y de preferencia lo es, inferior que la temperatura de salida del reactor principal, puesto que esto es ventajoso para altos niveles de conversión.

Puede ser deseable invertir periódicamente el flujo de los reactivos en el reactor principal. Esto es debido a que cualquier
20 azufre no separado en la etapa de desulfuración puede tender a desactivar el catalizador al lado de entrada del reactor, donde la temperatura, y así la capacidad de azufre del catalizador, es inferior que en la salida. Por la inversión del flujo en el catalizador de elevada capacidad de azufre será expuesto al material de la etapa
25 de desulfuración con consiguiente extensión de la vida del catalizador del reactor principal.

El hidrógeno usado en el procedimiento de la invención puede ser comercialmente puro o puede estar mezclado con gas desviado de un proceso de refinería, tal como un gas de coque reformado



al vapor, también conteniendo metano, o gas maloliente reformado catalíticamente. Gases conteniendo dos o más átomos de carbono por molécula pueden ser empleados, previniendo las condiciones de reacción, y en particular la temperatura, sean cuidadosamente controladas para evitar, en presencia del níquel fresco una temperatura supercrítica. De preferencia el gas contiene a lo menos 50 mol% de hidrógeno, y más convenientemente 70 a 99 mol % de hidrógeno. Una ventaja del procedimiento es que el hidrógeno producido por vapor reformado de gas natural o nafta puede ser usado sin complementar la compresión del gas.

De acuerdo con la práctica convencional el gas puede ser reciclado en el reactor principal, y si se usa una mezcla de gas, por ejemplo una conteniendo metano, el gas puede ser purgado de la corriente de gas reciclado o no, según se desee, o el metano puede ser separado del residuo líquido del separador de presión elevada. En el último caso es deseable recuperar el producto contenido en el gas maloliente, por ejemplo, por absorción en carbón vegetal activado u otro absorbente conveniente.

Las condiciones de reacción para las etapas de hidrogenación de un procedimiento amplio para la desulfuración y la hidrogenación de benceno empleando reciclo refrigerador en el reactor principal y un reactor de acabado sin refrigerar, siendo el catalizador níquel en sepiolita y todas las etapas, pueden ser elegidas de las siguientes:



Reactor de hidrogenación principal

	Temperatura	25 a 350°C (de preferencia 50 a 300°C).
	Presión	1.703 a 136,3 atmósferas (de preferencia 3,408 a 34.08 atmósferas).
5	Tiempo de velocidad (alimento fresco)	0.25 a 10.0 v/v/hr. (de preferencia 0.5 a 5.0 v/v/hr.)
	Proporción de producto reciclado	2:1 a 1:1 (de preferencia 2.5:1 a 6:1)
	Proporción de hidrógeno reciclado en el alimento total	50 a 5000 pies cúbicos por Barrel (de preferencia 200 a 1000 scf/brl).

Reactor de acabado

10	Temperatura	25 a 350°C (de preferencia 50 a 300°C)
	Presión	1,703 a 136,3 atmósferas (de preferencia 3.408 a 34.08 atmósferas)
	Tiempo de velocidad	0.25 a 10.0 v/v/hr. (de preferencia 0.5 a 5.0 v/v/hr.)
15	Proporción de hidrógeno reciclado	100 a 5000 pies cúbicos por Barrel, (de preferencia 500 a 2000 scf/brl).

Las elevaciones de temperatura que se producen en cada etapa deben estar dentro del orden dado, las temperaturas de salida del reactor no excediendo los límites superiores del orden fijado, y las temperaturas de entrada estando por encima de los límites inferiores.

Las referencias hechas en esta especificación para los reactores de hidrogenación principales, y reactores de acabado, o aquellos términos sufiados por la palabra "etapa" comprenden el empleo de uno o más reactores en cualquier etapa, o el empleo de uno o más reactores conteniendo más que una etapa. Se requiere sola



mente que el catalizador de cada etapa debe estar físicamente separado y que el control dependiente de los procesos parámetros sea posible en cada etapa.

Una incorporación de un proceso combinado en el que el benceno es desulfurado por el procedimiento previamente descrito y el benceno desulfurado es luego hidrogenado como se ha descrito está ilustrado en la figura 1 de los dibujos adjuntos como un diagrama simplificado. Debe recalcarce que este diagrama combina los procesos de desulfuración y de hidrogenación aún cuando el primero es separadamente viable.

En este diagrama el benceno entra en el sistema via el conducto 1 y bomba 2, y el hidrógeno o gas mezclado conteniendo hidrógeno entra via el conducto 3 y válvula 4. Las mezclas pasan dentro de un reactor de desulfuración 6 y de allí dentro del reactor principal 7, el complemento de hidrógeno siendo abastecido via el conducto 3 y otra válvula 4. Desde el reactor principal 7, ciclohexano, residuo de benceno sin convertir y exceso de hidrógeno pasan dentro de un separador 8 de presión elevada, desde el cual la mezcla ciclohexano-benceno es reciclada via conducto 5 y una válvula 4 a la entrada del conducto 1, si se desea, para controlar la presión parcial de hidrógeno en el reactor de desulfuración. El gas reciclado via conducto 9 y ciclohexano-benceno reciclado via bomba 11 y conducto 10. Una menor proporción del ciclohexano-benceno pasa via conducto 12 y una válvula 4 al reactor de acabado 13 y de allí a un separador de presión elevada 14, desde el cual el producto ciclohexano pasa via el conducto 15 para ser almacenado, el gas del separador 14 regresando al reactor principal. Si se emplea un gas mezclado los inertes pueden ser emitidos en un punto del conducto entre el



separador 8 y el conducto 9, ya que el gas residuo del separador 8 ha de tener un elevado contenido de inertes que el separador 14. Como se muestra el completo de hidrógeno puede ser abastecido vía el conducto 3 directamente al reactor de acabado.

5 En la realización que acaba de ser descrita de un proceso típico las condiciones pueden ser una presión común en cada reactor de 13,6 atmósferas, las temperaturas respectivas en el reactor de desulfuración, reactor principal y reactor de acabado 204-260°C., 160-220°C y un tiempo de velocidad en cada reactor de 1 v/v/hr.,
10 siendo el catalizador níquel en sepiolita en ambos procesos de desulfuración y de hidrogenación. El gas empleado puede ser vapor de hidrógeno reformado, conteniendo 95% de hidrógeno y suministrado a 17 atmósferas, y 95% de ciclohexano puede ser reciclado en una proporción de reciclaje en alimento fresco de 3.5:1 a 4.0:1 por peso para controlar la temperatura del reactor principal. Para lograr el
15 95% de conversión en la etapa de hidrogenación principal, la conversión completa en el reactor de acabado un producto ciclohexano conteniendo solamente 1 ppm. en peso de benceno puede ser obtenido sin significativa desactivación del níquel en sepiolita.

20 En los ejemplos siguientes que ilustran la invención el Ejemplo 1 se refiere al procedimiento de desulfuración de la invención y los ejemplos 2 y 3 se refieren a las subsiguientes etapas de hidrogenación.

EJEMPLO 1

El contenido de azufre del benceno fué reducido desde 1.3 a 0.2 ppm. en peso sobre catalizador níquel en sepiolita bajo las
25 condiciones siguientes:

Presión	13,6 atmósferas
Temperatura	450°F (máximo)



- 17 -

	Tiempo de velocidad	1.0 v/v/hr.
	Gas de entrada	hidrógeno
	Proporción hidrógeno-hidrocarburo de entrada.	0.1:1 molar
5	Gas secundario a elevada presión en el separador	hidrógeno
	Gas secundario en proporción hidrógeno:hidrocarburo	0.05:1 molar

Durante esta operación la hidrogenación de benceno a ciclohexano fué limitada a cerca 3.5% en peso. Esta reacción de hidrogenación efectuada a temperatura ligeramente alta de cerca 30°F sobre una corta longitud del lecho catalizador. Esta será referida como "el lugar caliente". Según progresa la operación el azufre va posesionándose del catalizador al extremo del lecho y lo hace inactivo para la hidrogenación del benceno. En consecuencia, la situación de la reacción de hidrogenación gradualmente disminuye. Esto fué seguido por observación de la situación de "el lugar caliente" en el reactor.

La marcha fué continuada bajo estas condiciones hasta 1007 horas en corriente, en cuyo tiempo la temperatura fué inferior a 430°F. A esta temperatura el contenido de azufre del producto fué 0,3 ppm. en peso. La marcha fué continuada bajo estas condiciones hasta 4.400 horas en corriente, por cuyo tiempo "el lugar caliente" había viajado el 39 por ciento abajo del lecho catalítico.

Si esto continúa a la misma proporción la vida del catalizador puede ser de 11.300 horas a 67 semanas.



EJEMPLO 2

Reactor reciclado de hidrogenación principal

Benceno desulfurado conteniendo 0.2 a 0.3 ppm. en peso de azufre derivado del procedimiento de desulfuración de la invención fué pasado al reactor de hidrogenación principal donde fué convertido en 95 a 97 por ciento en peso en ciclohexano.

Las siguientes condiciones en las operaciones iniciales fueron empleadas:

	Presión	13,6 atmósferas
	Temperatura de entrada	180°F
	Temperatura de salida	403°F
10	Tiempo de velocidad del alimento fresco	1.0 v/v/hr.
	Tiempo de velocidad del producto reciclado	3.93 v/v/hr.
	Tiempo de velocidad de total del producto	4.93 v/v/hr.
15	Gas de complemento	Hidrógeno
	Proporción de reciclo de gas en el alimento fresco	5.000 pies cúbicos por Barrel
	Proporción de reciclo de gas en el alimento total	1000 pies cúbicos por Barrel
20	Presión parcial de hidrógeno en la salida del reactor	92 presión absoluta (libras por pulgada)

El contenido de azufre del ciclohexano fué reducido a un estimado 0.1 ppm. en peso en esta etapa. En consecuencia, la actividad de hidrogenación del catalizador declinó muy ligeramente puesto que la proporción de sulfuración fué muy baja. La proporción en que la temperatura de operación ha sido elevada para mantener la hidrogenación al nivel requerido es como sigue:



HOS	Temperatura		Estimada proporción del catalizador azufre:níquel atómico	Contenido ciclohexano del producto % en peso
	Entrada °F	Salida °F		
0	180	405	0	96.3
1000	194	422	0.0038	96.0
2000	215	455	0.0076	95.2
3000	228	462	0.0114	95.7
4000	243	484	0.0152	95.1
4590	255	500	0.0175	95.0

En la misma proporción de desactivación fué mantenida la estimada vida del catalizador en 5.500 horas, en cuyo tiempo la proporción azufre:níquel fué 0.0021:1.

Etapas de hidrogenación de acabado

5 El residuo 3 a 5 por ciento en peso del benceno fué hidrogenado sobre catalizador níquel en sepiolita produciendo puro ciclohexano bajo las condiciones siguientes:

Presión	13,6 atmósferas
Temperatura	408°F
Tiempo de velocidad	1.0 v/v/hr.
Gas de complemento	Hidrógeno
10 Proporción de gas reciclado	1165 pies cúbicos por Barrel
Proporción hidrógeno:hidrocarburo en la salida del reactor	1:1 molar
Presión parcial de hidrógeno en la salida del reactor	108 presión absoluta (libras por pulgada)



Bajo estas condiciones el contenido de benceno del producto fué 1 a 2 ppm por peso. La marcha fué progresando durante 4.880 horas sin ninguna indicación de declinación en la actividad del catalizador. El método de determinación del azufre fué incapaz de detectar cualquier diferencia entre los contenidos de azufre del material de carga y producto.

No puede hacerse una estimación de la vida del catalizador. De la fecha válida puede tomarse la conclusión de que el catalizador será activo casi indefinidamente.

La pureza del producto ciclohexano fué 99,78 por cien en peso. Cuando el proceso de desulfuración referido en el ejemplo 1 fué operado a 430°F, y el producto hidrogenado bajo las condiciones referidas en el presente ejemplo la pureza del producto ciclohexano final fué dentro del orden de 99,86 a 99,92% por peso. No obstante, la desulfuración a 450°F produjo formación de subproductos a un nivel ligeramente elevado.

Ejemplo 3

Benceno desulfurado conteniendo 0.4 a 0.9 ppm por peso de azufre derivado del procedimiento de desulfuración de la invención fué hidrogenado en dos etapas según el proceso de hidrogenación de la invención 95 a 97 % de conversión a ciclohexano ocurrió en el reactor principal, cuando fué enfriado por reciclo, siendo las condiciones de operación idénticas que aquellas de la correspondiente etapa del ejemplo 2.

Después de esta operación el producto ciclohexano tenía un contenido de azufre dentro del orden de 0.2 a 0.5 ppm por peso dependiendo del contenido de azufre del material de carga. La proporción a la cual la temperatura de la operación había sido eleva-



da para mantener el grado requerido de hidrogenación se dá a continuación:

HOS	Temperatura		Proporción atómica del catalizador azufre:níquel	Contenido del producto ciclohexano % en peso
	Entrada	Salida		
0	180	403	0	96.6
800	210	447	0.0063	95.7
1400	223	460	0.0095	95.9
2000	236	474	0.0143	95.2
2500	258	505	0.0168	95.4

Si la desactivación del catalizador continúa a la misma proporción la vida estimada del catalizador será 3.200 horas lo cual corresponderá a un catalizador en proporción azufre:níquel de 0.021:1.

Reactor de hidrogenación de acabado

5 El residuo 3 a 5 por cien por peso de benceno fué hidrogenado sobre catalizador níquel en sepiolita para producir ciclohexano puro bajo las mismas condiciones del ejemplo 2.

10 Bajo estas condiciones el contenido de azufre del ciclohexano fué reducido por cerca 0.1 ppm. por peso. En consecuencia, hubo una lenta disminución en la actividad de hidrogenación del catalizador. La proporción en la que el contenido de benceno aumentó en el producto se dá en la tabla siguiente



HOS	Contenido de benceno en el producto parte por mil en peso.	Proporción atómica: azufre:níquel en el catalizador.
0	1	0
1000	13	0.0025
2000	21	0.0050

La vida estimada del catalizador es en exceso a las 5000 horas.

El análisis cromatográfico del gas del material de carga y producto dió los resultados siguientes:

Componente		Benceno alimentado	Producto ciclohexano
Ciclohexano	% peso	0.012	99.89
Benceno	% peso	99.922	0.002
n-heptano	% peso	0.019	0.027
otras parafinas	% peso	0.007	0.013
Metil ciclopentano	% peso	0.003	0.010
Metil ciclohexano	% peso	0.024	0.040
Otros naftenos	% peso	0.010	0.018
C ₇ aromáticos	% peso	0.002	-
C ₈ aromáticos	% peso	0.001	-
Total	% peso	100.0	100.0



N O T A

Por la patente de invención a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

5 1.- Un procedimiento para la desulfuración de un hidrocarburo aromático, conteniendo fracciones que contienen de 1 a 50 partes por mil por peso de azufre sin apreciable hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos, caracterizado por el hecho de que comprende el paso de la fracción en fase líquida o vapor, y en presencia de hidrógeno, sobre un níquel soportado a una temperatura elevada y presión tal que el azufre se combina con el níquel pero sin producir una cantidad sustancial de sulfuro de hidrógeno, siendo el equilibrio de la presión parcial de hidrógeno mayor que el mínimo necesario para prevenir la desactivación del catalizador pero menor que aquel en el que se producen 10 mol por cien de hidrogenación
10 de los hidrocarburos aromáticos.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la fracción contiene a lo menos 95 por cien en peso de hidrocarburos aromáticos.

20 3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 2, caracterizado por el hecho de que la fracción es benceno conteniendo no más que 10 partes por mil por peso de azufre.

25 4.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el material de níquel soportado es níquel soportado en sepiolita conteniendo de 1 a 50 por cien por peso de níquel, expresado en el elemento.



5.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las condiciones de reacción son elegidas de las siguientes

5	Temperaturas	50 a 290°C
	Presión	0 a 136,3 atmósferas
	Tiempo de velocidad	0.05 a 10 v/v/hr.
	Proporción hidrógeno:hidrocarburo de entrada, en el alimento total	0.01:1 a 0.5:1 molar

6.- Un procedimiento, tal como el especificado en 5, caracterizado por el hecho de que las condiciones de reacción son elegidas de las siguientes:

10	Temperaturas	75 a 250°C
	Presión	6,81 a 34 atmósferas
	Tiempo de velocidad	0.2 a 5.0 v/v/hr.
	Proporción hidrógeno:hidrocarburo de entrada, en el alimento total	0.05 a 0.2:1 molar

7.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el equilibrio de la presión parcial de hidrógeno está ajustado de manera que se produzca un 5 mol por cien de hidrogenación.

8.- Un procedimiento, tal como el especificado de 1 a 7 en el que se produce una fracción que contiene hasta 2 partes por mil de azufre, y esta fracción es hidrogenada en dos etapas, ambas empleando catalizadores de níquel, caracterizado por el hecho no menos que 90 por cien por peso y no más que 99 por cien por peso de la fracción es hidrogenada en la primera etapa de hidrogenación, con la reacción de hidrogenación siendo sustancialmente completada en la segunda etapa de hidrogenación, la temperatura de la primera etapa de hidrogenación siendo controlada por refrigeración y la segunda etapa de hidrogenación



genación realizándose sin refrigeración.

5 9.- Un procedimiento, tal como el especificado en 8, caracterizado por el hecho de que el material completo de la primera etapa de hidrogenación del reactor está en fase mixta y esta etapa es enfriada por líquido reciclado.

10 10.- Un procedimiento, tal como el especificado en 8 y 9, caracterizado por el hecho de que la temperatura de salida del reactor de la segunda etapa es inferior a la temperatura de salida del reactor de la primera etapa y la segunda etapa es operada en fase mixta.

11.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 10, caracterizado por el hecho de que las condiciones de las etapas primera y segunda de hidrogenación son elegidas de las siguientes:

15

Primera etapa

Temperatura	25 a 350°C
Presión	1,70 a 136 atmósferas
Tiempo de velocidad (alimento fresco)	0.25 a 10.0 v/v/hr.

Proporción de producto reciclado 2:1 a 10:1

20

Proporción de hidrógeno reciclado 50 a 5000 pies cúbicos por en el alimento total Barrel

Segunda etapa

Temperatura	25 a 350°C
Presión	1.70 a 136 atmósferas
Tiempo de velocidad	0.25 a 10.0 v/v/hr.

25

Proporción de hidrógeno reciclado 100 a 5000 pies cúbicos por Barrel.



12.- Un procedimiento, tal como el especificado en 11, caracterizado por el hecho de que las condiciones de reacción para las etapas primera y segunda de hidrogenación son elegidas de las siguientes:

5	<u>Primera etapa</u>	
	Temperatura	50 a 300°C
	Presión	3,4 a 34,0 atmósferas
	Tiempo de velocidad (alimento fresco)	0.5 a 5.0 v/v/hr.
	Proporción de producto reciclado	2.5 : 1 a 6 : 1
10	Proporción de hidrógeno reciclado en el alimento total	200 a 1000 pies cúbicos por Barrel
	<u>Segunda etapa</u>	
	Temperatura	50 a 300°C
	Presión	3,4 a 34,0 atmósferas
	Tiempo de velocidad	0.5 a 5.0 v/v/hr.
15	Proporción de hidrógeno reciclado	500 a 2000 pies cúbicos por Barrel

13.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que un gas mixto derivado de un proceso de refinería y conteniendo a lo menos 50 mol por cien de hidrógeno es empleado.

20 14.- Un procedimiento, tal como el especificado en 13, caracterizado por el hecho de que el gas mixto es vapor de gas de cola reformado.

25 15.- Un procedimiento, tal como el especificado en 13, caracterizado por el hecho de que la presión del reactor del proceso de desulfuración y la presión en ambas etapas del proceso de hidrogenación es 13,6 atmósferas, las respectivas temperaturas en el reactor de desulfuración y las etapas primera y segunda de hi-



- 27 -

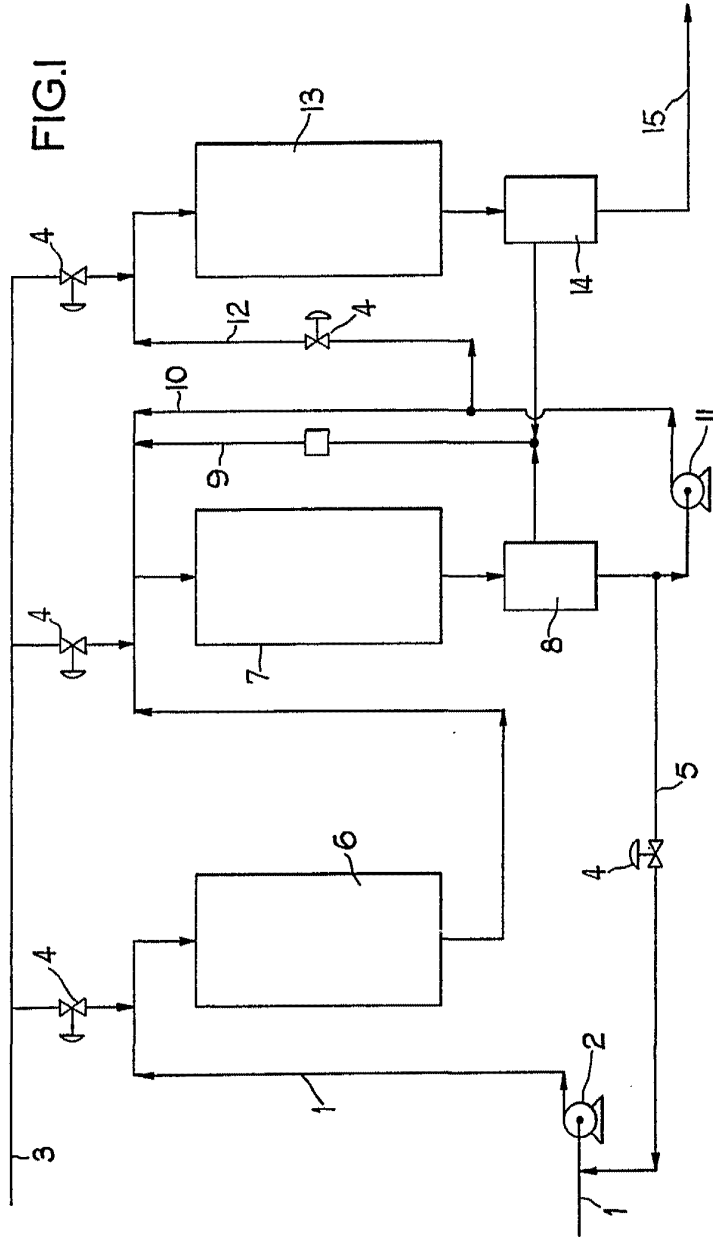
drogenación son 400-500°F, 200-480°F, y 320-430°F el tiempo de
velocidad en el proceso de desulfuración y en ambas etapas de hi-
drogenación es 1 v/v/hr. un gas mixto que contiene 95 por cien de
hidrógeno, derivado de un vapor reformado y admitido a 17,0 at-
5 mósferas, es empleado, y 95 por cien de ciclohexano es reciclado
al reactor de la primera etapa, a una proporción de alimento fres-
co de 3.5:1 a 4:1.

16.- "Un procedimiento para la desulfuración de un hidrocar-
buro aromático".

Consta la presente memoria descriptiva de veintisiete hojas
foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 4 de Octubre de 1966.

E. LAVIN REYNALDO
p. p.



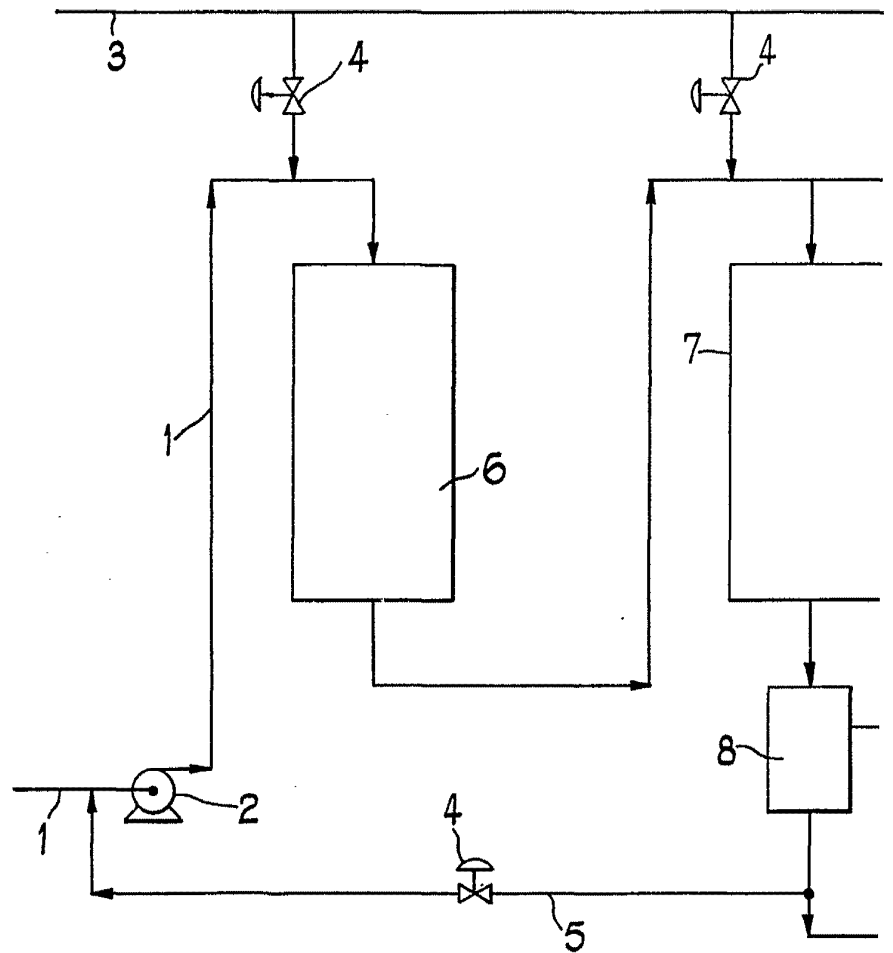
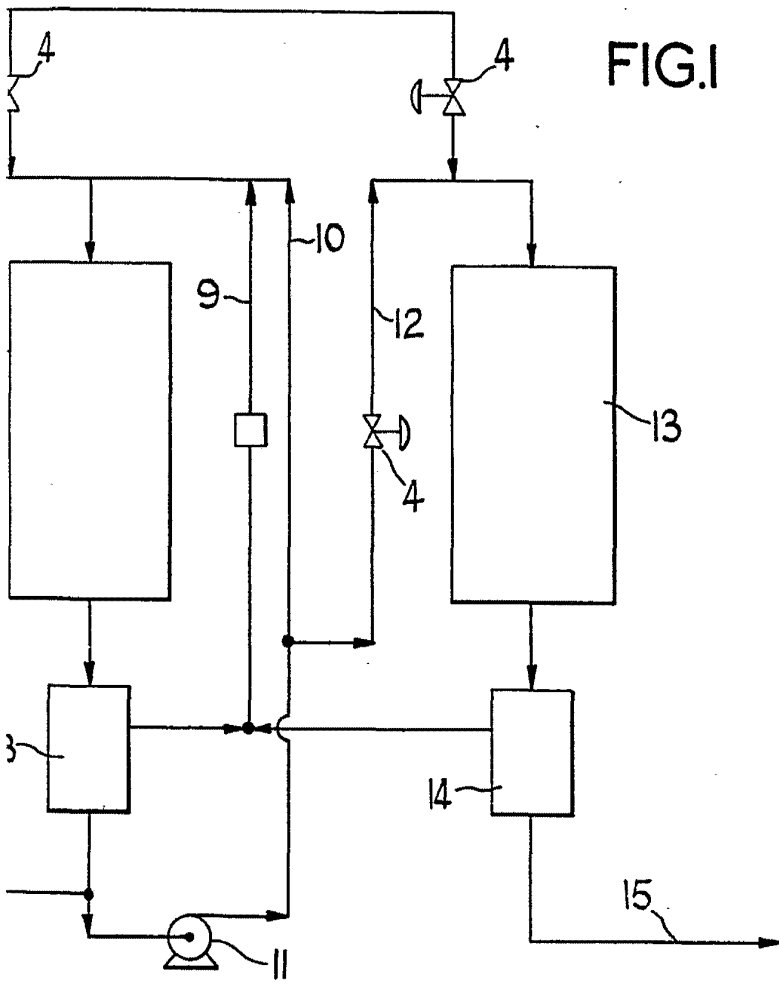




FIG. I

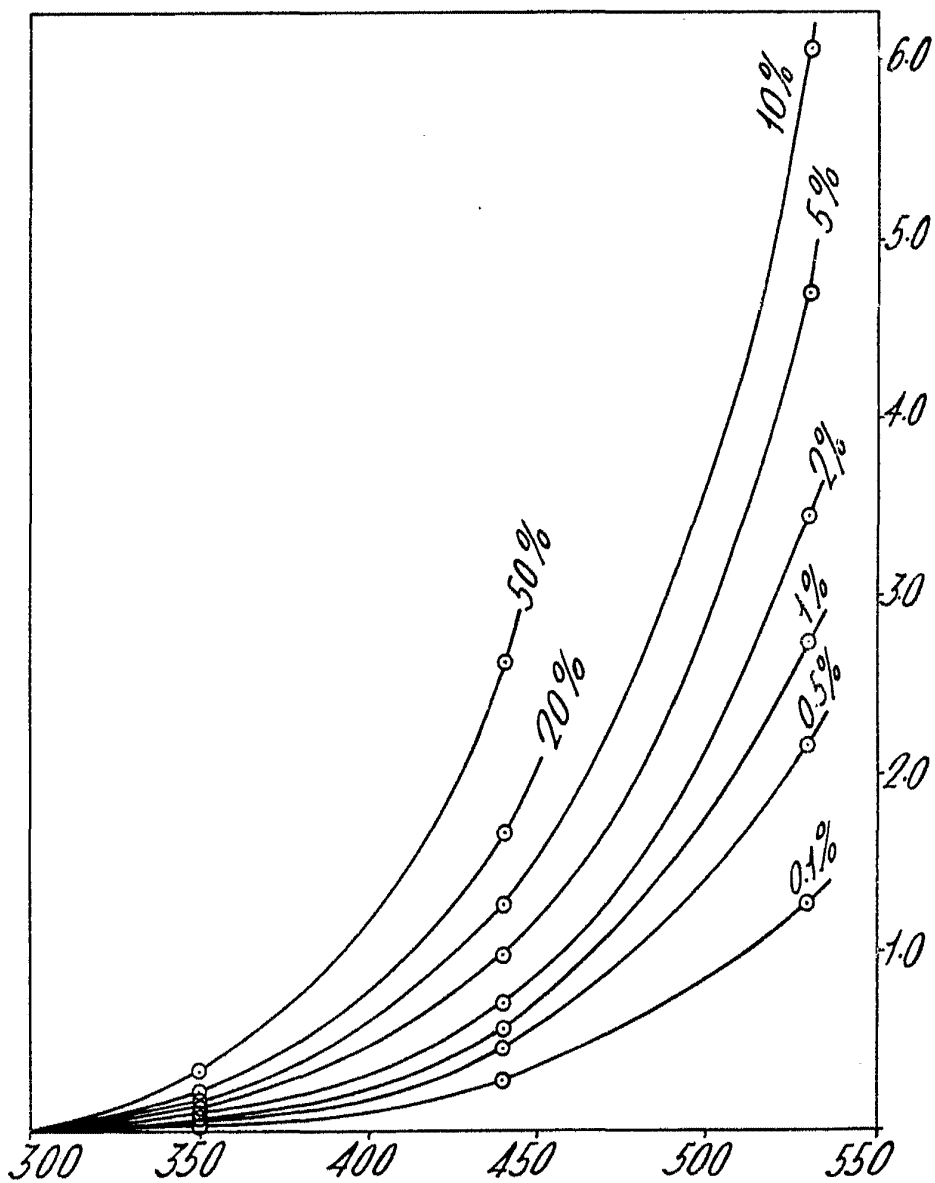


... ..
... .. 1936
... ..

332400



Fig. 2.



[Handwritten signature]