

Caso P.1832.

332401



PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "Un procedimiento para la desulfuración de fracciones de petróleo de obtención directa conteniendo sobre un 2% en peso de azufre!" - - - - -

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

La presente invención se refiere a la desulfuración de fracciones de petróleo de destilación directa en dos etapas.

La hidrodeshulfuración catalítica es muy conocida en la técnica para reducir el contenido de azufre de las fracciones de petróleo y es capaz de reducir contenidos de azufre para dejar niveles inferiores a unas pocas partes por millón. No obstante aún así unas pocas partes por millón de azufre pueden ser inaceptables y la separación de estos últimos residuos puede ser difíciloso ya que éstos pueden ser el azufre presente más resistente y es probable que consista de compuestos de azufre tipo anillo tales como tiofenos y tiofenos sustituidos. Un ejemplo de un muy sensible proceso de azufre es la reacción de hidrocarbu-



ros con vapor para dar un gas rico en hidrógeno y/o metano. Este proceso, que es comúnmente referido como reformación a vapor usa, de preferencia, un catalizador que contiene níquel y las ligeras fracciones de petróleo de destilación directa cuando son frecuentemente usadas como material de carga re-
5 requieren tener un bajo contenido de azufre.

La presente invención propone un procedimiento de desulfuración en dos etapas. Según la presente invención, por esta razón, un procedimiento para la desulfuración de una fracción
10 de petróleo de destilación directa conteniendo sobre 2.0% en peso de azufre comprende la desulfuración catalítica de la fracción en una primera etapa para convertir la mayor parte del azufre en sulfuro de hidrógeno, separación del sulfuro de hidrógeno y luego puesta en contacto de la fracción de reducido conte-
15 nido de azufre con el níquel elemental soportado, en una segunda etapa, bajo condiciones tales que el azufre residual es absorbido por el níquel substancialmente sin la liberación del sulfuro de hidrógeno.

Las preferidas fracciones de petróleo de destilación directa consisten de C_1 a C_{20} hidrocarburos, particularmente C_4 a C_{10} hidrocarburos. Tales fracciones deben tener puntos de ebullición de sobre $340^{\circ}C$, en particular sobre $180^{\circ}C$.
20

Las condiciones empleadas para la hidrodeshidrosulfuración catalítica pueden seguir la práctica establecida. Así las fracciones
25 pueden ser tratadas a $204-510^{\circ}C$ y 3,408 - 102,2 atmósferas a un tiempo de velocidad de 0.1 a 20v/v/hr. con 200-5000 pies cúbicos por Barrel. de hidrógeno. Catalizadores convenientes para emplear en un procedimiento tal pueden comprender uno o más óxidos o sulfuros de elementos de los grupos VIA y VIII de la



Tabla Periódica en un soporte que comprende uno o más óxidos refractarios elegidos de los óxidos de elementos de los Grupos II a V de la Tabla Periódica, por ejemplo óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina.

5 Por una conveniente elección de las condiciones de operación, fracciones de C_1 a C_{20} hidrocarburos teniendo contenidos de azufre hasta 2.0% en peso, pueden ser desulfuradas con la etapa primera para contenidos de azufre del orden de 5ppm. en peso.

10 Las referencias a contenidos de azufre en esta descripción son tanto para el azufre combinado como no combinado, pero están expresadas como el elemento.

15 El sulfuro hidrógeno producido durante la etapa de hidrodeshidrosulfuración catalítica es separado antes de la segunda etapa de desulfuración de modo que la capacidad de desulfuración del níquel no es gastada por tal separación fácil. La mayor parte del sulfuro de hidrógeno puede ser separado en los separadores de alta presión y baja presión que normalmente van a continuación del reactor de hidrodeshidrosulfuración catalítica o a su zona. Alternativamente, o en adición a tales separadores, el sulfuro de hidrógeno puede ser separado por cualquier otra forma conocida, por ejemplo por liberación con gas inerte, por lavado con sosa cáustica, por absorción con un absorbente tal como óxido de cinc, arcilla o tamiz molecular, o por tratamiento con un solvente tal como solución de glicol-amina.

25 El producto de la etapa de hidrodeshidrosulfuración catalítica, libre de sulfuro de hidrógeno, es pasado, a la segunda etapa de desulfuración, sobre níquel elemental soportado, el cual toma el azufre residual y progresivamente viene sulfurado. Se ha establecido que la presencia de una pequeña cantidad de hidrógeno es be-



neficiosa al procedimiento aún cuando éste no sea un proceso hidrodeshulfuración porque no se produce sulfuro de hidrógeno. El efecto beneficioso del hidrógeno se cree que es debido al hecho de que el azufre está presente en compuestos de azufre orgánicos y que según el azufre es absorbido por el níquel se producen radicales orgánicos insaturados con tendencia a polimerizar en la superficie del níquel y reducir su actividad catalítica. Si se utiliza el hidrógeno estos radicales son saturados a hidrocarburos saturados inocuos. La cantidad de hidrógeno para activar puede ser calculada y es muy pequeña, particularmente cuando el producto de la primera etapa contiene solamente una pequeña cantidad de azufre. La cantidad de hidrógeno presente no debe ser excesiva para evitar la hidrogenación de cualquier hidrocarburo aromático presente o la presión hidrocracking de las parafinas. En efecto cualquier gran exceso de hidrógeno en la primera etapa debe ser suprimido antes de entrar en la segunda etapa. Esta puede convenientemente darse en los separadores referidos antes en relación con la separación del sulfuro de hidrógeno. Alternativamente o adicionalmente otros medios de liberación del hidrógeno pueden emplearse. Si se emplea el reciclo de hidrógeno en la etapa de hidrodeshulfuración catalítica no ha de haber hidrógeno gaseoso efluente en esta etapa. En este caso es deseable que el hidrógeno sea suministrado separadamente a la segunda etapa en una cantidad de prevención de la desactivación, o cuando se emplea la separación del hidrógeno de la primera etapa efluente esta separación deseablemente no debe ser completa, y debe pasar suficiente hidrógeno a la segunda etapa para prevenir la desactivación.

No obstante el producto de la primera etapa puede tener un



contenido de azufre del orden de 5 ppm. en peso la segunda etapa es capaz de proceder con material conteniendo hasta 50 ppm. en peso de azufre, pero preferiblemente no más que 10 ppm. en peso. La segunda etapa catalítica debe de carrera tener una vida más
5 larga si el contenido de azufre del alimento es pequeño. El producto final de la segunda etapa debe tener un contenido de azufre menor que 1 ppm en peso, y en particular menor que 0,5 ppm. en peso.

El catalizador de níquel soportado empleado en la segunda
10 etapa puede incorporar cualquiera de los materiales de soporte naturales o sintéticos, tales como los óxidos refractarios de elementos de los Grupos II a V de la Tabla Periódica, o Kieselgur, piedra pómez, o sepiolita. La sepiolita es el material preferido y el catalizador preferido para la segunda etapa es níquel
15 en sepiolita preparado y activado de acuerdo con la indicación de la patente británica nº 899.652. La sepiolita es el soporte preferido porque puede resistir temperaturas elevadas bajo condiciones de reducción o de oxidación, ella soporta el níquel en forma finamente dividido y con una gran área de superficie y es
20 relativamente barata.

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 superficie de níquel
25 de gran área y tiene una elevada actividad y selectividad. Nosotros hemos comprobado que es capaz de absorber azufre en una proporción atómica azufre:níquel de a lo menos 0,75:1. Puesto 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.

5 Cuando el níquel en la segunda etapa es reciente la adición de hidrógeno bajo control de presión, o sea a una determinada presión, puede conducir a una reacción exotérmica y a una temperatura supercrítica. El hidrógeno debe en consecuencia ser alimentado bajo control de flujo en la segunda etapa.

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

15 La segunda etapa es deseablemente operada a una temperatura bastante elevada, puesto que la capacidad del azufre y la actividad de desulfuración del material de níquel soportado aumenta con la temperatura. En la práctica un límite superior de temperatura es fijado por la irrupción de reacciones secundarias tal como cracking, isomerización y apertura de anillos, si los anillos están
20 presentes. De éstas, el cracking es la más importante. Cuando el níquel resulta sulfurado la temperatura de operación puede ser elevada sin que se formen subproductos. El tiempo de velocidad de la segunda etapa del procedimiento dependerá de la cantidad de azufre presente y del nivel a que debe éste reducirse, pero sujeto a
25 estos requerimientos es deseable sea el mayor posible. La presión de reacción debe, si la segunda etapa es efectuada en fase vapor, depender de la presión de vapor del alimento de carga hidrocarburo, puesto que nosotros podemos omitir por propósitos prácticos



la presión parcial del hidrógeno. Como con la temperatura un límite superior de presión es fijado por la irrupción de reacciones secundarias.

Con relación a las consideraciones anteriores las condiciones de reacción para la segunda etapa de desulfuración pueden ser elegidas de los órdenes siguientes:

| | |
|--|--|
| Temperatura | 50 a 316°C (de preferencia 75 a 288°C) |
| Presión | 0 a 136,3 atmósferas (de preferencia de 6,8 a 68,1 atmósferas). |
| 10 Tiempo de velocidad | 0.02 a 10 v/v/hr. (de preferencia 0,2 a 5.0 v/v/hr.) |
| Proporción hidrógeno:hidrocarburo de entrada, en el alimento total | 0.001:1 a 10:1 molar (de preferencia 0.05 a 0,2:1 molar) |

Las elevaciones de temperatura deben ocurrir dentro del orden 15 dado.

Así la temperatura de salida del reactor en la segunda etapa no debe exceder el límite superior del orden y la temperatura de entrada debe estar por encima del límite inferior. El límite superior debe aplicarse también al posible aumento de temperatura 20 cuando el níquel en la segunda etapa está parcialmente sulfurado.

La proporción hidrógeno:hidrocarburo, de entrada, en el alimento total debe mantenerse dentro del orden de desde 0.001:1 a 0.3:1 molar cuando el níquel está fresco, es decir cuando la proporción atómica azufre:níquel no es más que 0.02:1.

25 El hidrógeno empleado en el procedimiento de la invención debe ser comercialmente puro o puede ser un gas mezclado derivado de un proceso de refinería, tal como gas de cola reformado al vapor, también conteniendo metano, o gas mal oliente reformado catalíticamente. Gases conteniendo dos o más átomos de carbono por mo-



lécula pueden ser usados, suministrados con respecto a la segunda etapa con las condiciones de reacción, y en particular la temperatura, cuidadosamente controladas para evitar, cuando el níquel está fresco, una temperatura supercrítica. Preferiblemente el gas contiene a lo menos 50 mol% de hidrógeno y más particularmente desde 70 a 99 mol% de hidrógeno.

De acuerdo con prácticas convencionales el hidrógeno puede ser suministrado en ambas o en una cualquiera de las etapas en un proceso directo o bases de reciclo. En el último caso si se emplea un gas mezclado, por ejemplo uno que contenga metano, éste puede ser separado por purga del gas reciclado o por separación de cualquier producto líquido.

La invención es ilustrada con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Una nafta de obtención directa teniendo una temperatura final de 123°C fué desulfurada sobre un catalizador de óxido de cobalto-óxido de molibdeno en alúmina, bajo las siguientes condiciones:

| | | |
|----|-----------------------------------|-------------------------------|
| | Presión | 34 atmósferas |
| | Temperatura | 388°C. |
| | Tiempo de velocidad | 4,0 v/v/hr. |
| 20 | Proporción de hidrógeno reciclado | 2000 pies cúbicos por Barrel. |

El contenido de azufre de la nafta desulfurada fué 1.5 ppm en peso.

Este material fué desulfurado además a 0,4 ppm en peso, sobre un catalizador de níquel en sepiolita. Las condiciones siguientes fueron empleadas:

| | | |
|--|---------------------|-----------------|
| | Presión | 13,6 atmósferas |
| | Temperatura | 204°C |
| | Tiempo de velocidad | 1.0 v/v/hr. |



- 9 -

Proporción hidrógeno:hidrocarburo 0,1:1 molar (inicialmente)
con el alimento total

Ejemplo 2

Una nafta de obtención directa teniendo una temperatura final de 173°C fué desulfurada sobre un catalizador de óxido de cobalto-óxido de molibdeno en alúmina. Las condiciones empleadas fueron:

Presión 68,1 atmósferas

Temperatura 385°C

Tiempo de velocidad 1.0 v/v/hr.

Proporción de hidrógeno reciclado 2000 pies cúbicos por Barrel.

El contenido de azufre del producto fué 1.1 ppm en peso. El contenido de la nafta fué reducido además en un proceso catalizador con níquel en sepiolita bajo las siguientes condiciones:

Presión 13.6 atmósferas

Temperatura 204°C

Tiempo de velocidad 1.0 v/v/hr.

Proporción hidrógeno:hidrocarburo 0.1:1 molar (inicialmente)

El contenido de azufre de la nafta después de este tratamiento fué 0,5 ppm. en peso.

Las desulfuradas fracciones de obtención directa pueden ser seguidamente empleadas o tratadas en otro cualquier proceso que las beneficie en un contenido inferior de azufre, pero ellas son particularmente convenientes para emplearse en los reformadores de vapor que convierten los hidrocarburos a hidrógeno y/o metano y óxidos de carbono. Los catalizadores de níquel tienen preferencia para la reformación al vapor en los últimos años, y el fin de la presente invención incluye un proceso de desulfuración en 2 etapas como el



descrito seguido por una etapa de reformación al vapor empleando un catalizador de níquel. Las condiciones del proceso para la etapa de reformación al vapor pueden ser elegidas de los órdenes siguientes:

- 5 Temperatura 250 - 1000°C
 Presión 0 47,7 atmósferas
 Tiempo de velocidad por
 hora del hidrocarburo lí-
 quido 0,25 - 4.0 v/v/hr.
 Proporción vapor:carbono 1.5:1 - 8:1 moles/gm átomo.

 Cuando la reacción predominante es la producción de hidró-

- 10 geno las condiciones preferidas son:

 Temperatura 600 - 1000°C
 Presión 13,6 - 47,7 atmosferas
 Tiempo de velocidad por
 hora del hidrocarburo lí-
 quido 0.5 - 2.0 v/v/hr.

- 15 Proporción vapor:carbono 2:1 - 4:1 moles/gm átomo

 En general, la temperatura, presión y tiempo de velocidad son mantenidos los más elevados posible y la proporción vapor:carbono mantenida lo más baja posible, consistiendo con la deseada conversión y la mínima deposición de carbono.

- 20 Cuando se desea producir un gas rico en metano desde hidro-
 carburos y vapor las condiciones preferidas son:

 Temperatura 250 - 600°C
 Presión 0 - 47,7 atmósferas
 Tiempo de velocidad por
 hora del hidrocarburo lí-
 quido 0,5 - 2.0 v/v/hr.

- 25 Proporción vapor:carbono 2:1-4:1 moles/gm. átomo

 Un factor crítico en un afortunado proceso de reformación a vapor empleando un catalizador de níquel es el soporte para el níquel, el cual ha de resistir elevadas temperaturas, a causa



- 11 -

de que el níquel ha de ser distendido para dar una gran área de superficie de níquel y ha de ser inerte de manera de que no incite reacciones secundarias indeseables tales como formación y deposición de carbono. La sepiolita cumple estos requerimientos, y por lo tanto el procedimiento de la presente invención es particularmente conveniente para emplear en combinación con el procedimiento descrito en la completa descripción de la patente británica 19.791/64 de la misma solicitante.

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:

1.- Un procedimiento para la desulfuración de fracciones de petróleo de obtención directa conteniendo sobre un 2% en peso de azufre, caracterizado por el hecho de que comprende la hidrodeshulfuración catalítica de la fracción en una primera etapa para convertir la mayor parte del azufre en sulfuro de hidrógeno, separación del sulfuro de hidrógeno, y puesta en contacto de la fracción de reducido contenido de azufre con níquel elemental soportado en una segunda etapa bajo condiciones tales que el azufre residual es absorbido por el níquel substancialmente sin la liberación de sulfuro de hidrógeno.

2.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1, caracterizado por el hecho de que la segunda etapa de desulfuración es efectuada en presencia de solamente suficiente hidrógeno para prevenir la desactivación de la segunda etapa del catalizador.

3.- Un procedimiento, tal como el especificado en 1 o 2,



caracterizada por el hecho de que dicho níquel elemental está soportado en sepiolita y el catalizador contiene de 1 a 50% en peso de níquel expresado como el elemento.

4.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que las fracciones de petróleo de obtención directa consisten de hidrocarburos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono por molécula.

5.- Un procedimiento, tal como el especificado en 4, caracterizado por el hecho de que las fracciones de petróleo de obtención directa consisten de hidrocarburos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono por molécula.

6.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el catalizador para la etapa de hidrodesulfuración catalítica comprende uno o más óxidos o sulfuros de elementos de los Grupos VI_A y VIII de la Tabla Periódica en un soporte que comprende uno o más óxidos refractarios elegidos de óxidos de elementos de los Grupos II a V de la Tabla Periódica, y las condiciones de reacción son elegidas de los órdenes siguientes

| | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| Temperatura | 204 - 510°C. |
| Presión | 34 - 102,2 atmosferas |
| Tiempo de velocidad | 0,1 - 20 v/v/hr. |
| Proporción de hidrógeno | 200 - 5000 pies cúbicos por Barrel. |

7.- Un procedimiento, tal como el especificado en 6, caracterizado por el hecho de que el catalizador está constituido por los óxidos de cobalto y molibdeno en alúmina.



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

| | | |
|---|--|-------------------------|
| 5 | Temperatura | 50 a 316 ^o C |
| | Presión | 0 a 136,3 atmósferas |
| | Tiempo de velocidad | 0,2 a 5 v/v/hr. |
| | Proporción hidrógeno:hidrocarburo de entrada, en el alimento total | 0,05:1 a 0.2:1 molar |

9.- Un procedimiento, tal como el especificado en 8, caracterizado por el hecho de que la proporción hidrógeno:hidrocarburo de entrada, es mantenida en el orden de 0,001 a 0,3:1 molar cuando la proporción atómica del catalizador azufre:níquel no es más que 0.02:1.

10.- Un procedimiento, tal como el especificado en 8 o 9, caracterizado por el hecho de que en la segunda etapa las condiciones de reacción son elegidas de los órdenes siguientes

| | | |
|----|---|-------------------------|
| 15 | Temperatura | 75 a 288 ^o C |
| | Presión | 6 a 68,1 atmósferas |
| | Tiempo de velocidad | 0,2 a 5 v/v/hr. |
| 20 | Proporción hidrógeno:hidrocarburo de entrada, con el alimento total | 0,05:1 a 0.2:1 molar |

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

12.- Un procedimiento, tal como el especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado



por el hecho de que a continuación comprende una etapa en la que las fracciones desulfuradas son reformadas al vapor empleando un catalizador de níquel y en la cual las condiciones de reacción de la etapa de reformación al vapor son elegidas de los órdenes siguientes:

5

| | |
|--------------------------|-----------------------------|
| Temperatura | 250 - 1000°C |
| Presión | 0 - 47,7 atmósferas |
| Hidrocarburo LHSV | 0.25 - 40 v/v/hr. |
| Proporción vapor:carbono | 1.5:1 - 8:1 moles/gm. átomo |

10 13.- Un procedimiento, tal como el especificado en 12, caracterizado por el hecho de que el catalizador en la etapa de reformación al vapor es níquel en sepiolita.

14.- Un procedimiento, tal como el especificado en 12 o 13, caracterizado por el hecho de que las condiciones de reacción son elegidas de los órdenes siguientes, cuando la producción de hidrógeno es la reacción predominante:

15

| | |
|--------------------------|---------------------------|
| Temperatura | 600 - 1000°C |
| Presión | 13,6 - 47,7 atmósferas |
| Hidrocarburo LHSV | 0,5 - 2,0 v/v/hr. |
| Proporción vapor:carbono | 2:1 - 4:1 moles/gm. átomo |

20 15.- Un procedimiento, tal como el especificado en 12 o 13, caracterizado por el hecho de que las condiciones de reacción son elegidas del orden siguiente, cuando la producción de metano es la reacción predominante:

| | |
|--------------------------|----------------------------|
| Temperatura | 250 - 600°C |
| Presión | 0 - 47,7 atmósferas |
| Hidrocarburo LHSV | 0,5 - 2.0 v/v/hr. |
| Proporción vapor:carbono | 2:1 - 4:1 moles/gm. átomo. |

25

16.- "Un procedimiento para la desulfuración de fracciones de petróleo de obtención directa conteniendo sobre un 2% en peso



- 15 -

de azufre".

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

Barcelona, 4 de Octubre de 1966.

E. LAVI REYNALDO
p. p.