

341764

P - 35.481

EFH/VJM/1196

Case CD

Rehecha I

Memoria descriptiva

341764



1 MAY. 1968

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION

por

años

a nombre de THE NORTH WESTERN GAS BOARD

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en Welman House, Altrincham, Cheshire,
Inglaterra,

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL Nº. 311.412", expedida el 8 de Abril de
1965, por: "Un procedimiento para separar de los
hidrocarburos los compuestos orgánicos de azufre".
(Clase Internacional C10g)

27.5.1968

- 1 -



En la solicitud de Patente N^o. 311412 se explica y se reivindica un procedimiento por medio del cual son separados los compuestos orgánicos de azufre de los hidrocarburos en la fase de vapor, en el que los hidrocarburos son calentados con vapor de agua a temperaturas superiores a 350 °C, en presencia de un catalizador que comprende óxido uranoso-uránico U_3O_8 , y un soporte que comprende óxido de aluminio.

Se ha comprobado ahora que los compuestos óxido uranoso-uránico, y también el compuesto trióxido de uranio UO_3 tienen actividad catalítica útil al ser dispersados sobre un soporte diferente del soporte de óxido de aluminio. Se ha comprobado, en particular, que los compuestos orgánicos de azufre pueden ser separados de los hidrocarburos en la fase de vapor cuando son calentados con vapor de agua a temperaturas elevadas, en presencia de óxido uranoso-uránico U_3O_8 y/o trióxido de uranio dispuestos sobre un soporte distinto de la alúmina. Estos soportes pueden incluir, por ejemplo, sílice, caolín, silicato de magnesio, ladrillo en polvo, óxidos de metales alcalinotérreos, tales como los óxidos de magnesio, calcio, estroncio y bario. Alternativamente, el soporte puede constar de una mezcla de dos o más de los materiales anteriores.

La expresión "óxido uranoso-uránico" se emplea en la Memoria para indicar el óxido mixto U_3O_8 , al que también se denomina en ciertas publicaciones octa-óxido de triuranio (véase por ejemplo el "Handbook for Chemical Society Authors", página 22, publicado en 1960 por la Chemical Society).

341764



Ha de entenderse que la expresión "compuesto orgánico de azufre", tal como se emplea en la Memoria, incluye en su alcance el compuesto disulfuro de carbono. Cualquier oxisulfuro de carbono que esté presente también en los hidrocarburos sería separado en las condiciones de reacción de la presente invención.

La temperatura a la que puede llevarse a cabo el procedimiento de desulfuración de la invención se encuentra usualmente en el intervalo de 350 °C a 500 °C, y preferiblemente en el intervalo de 420 °C a 480 °C. La temperatura o intervalo de temperaturas utilizado depende de las circunstancias de la reacción, incluyendo la naturaleza del producto de hidrocarburo que es tratado, las proporciones de vapor de agua y de hidrocarburos presentes, y la velocidad a la que son hechos pasar a través de la zona de reacción. En ciertos casos puede ser posible llevar a cabo la reacción de desulfuración a temperaturas de menos de 350 °C.

El procedimiento de desulfuración empleando los catalizadores de la presente invención es aplicable a materiales de alimentación que contienen hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos y sus mezclas, y que incluyen los destilados de petróleo, naftas ligeras y naftas pesadas, gases de refinería y gases de hornos de coque. La proporción de vapor de agua utilizado en relación con el hidrocarburo puede variar entre amplios límites, desde por ej. 60 hasta 720 g. por litro de hidrocarburo. En general, las proporciones preferidas son de 120 a 240 g. de vapor de agua por cada litro de material de alimentación de hidrocarburo (en forma líquida).

341764



El contenido de óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio del catalizador puede variar entre 1 y 80 por ciento, preferiblemente entre 5 y 20 por ciento, y ventajosamente entre 5 y 10 por ciento.

5 Se ha comprobado que ciertos soportes son más útiles que otros. Algunos soportes, especialmente los de carácter ácido tal como la sílice, aunque proporcionan catalizadores efectivos para operaciones cortas, tienen el inconveniente de su tendencia a causar que se deposite
10 carbón sobre ellos. La efectividad y otras características de un catalizador preparado utilizando un soporte particular puede ser deducida fácilmente por simples pruebas y experiencias. Aunque, por experiencia de los autores, más adelante se definen todos los soportes estables que
15 han sido sometidos a ensayo y han demostrado ser efectivos en mayor o menor grado, se reconoce que pueden existir soportes estables cuya utilización en conjunción con óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio no sería efectivo para llevar a cabo el procedimiento de desulfuración
20 de esta invención, y no se hace aquí reivindicación alguna de ningún procedimiento en que se utiliza óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio soportado por este soporte.

La presente invención se refiere preferiblemente
25 al empleo de soportes para catalizadores de óxido uranoso-uránico que son estables, es decir, que son de resistencia mecánica adecuada, no funden o sinterizan ni sufren un cambio químico (por ejemplo reducción) bajo las condiciones de la reacción de desulfuración, y que tienen un
303 área superficial que no es afectada de modo importante en

341764



tales condiciones.

La presente invención se refiere también al uso de una composición de catalizador que comprende un soporte de catalizador y un compuesto de uranio, que, a temperaturas elevadas tales como las que están presentes en las condiciones de la reacción de desulfuración, se descompone para producir óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio depositado sobre el soporte del catalizador. Este compuesto de uranio puede constar, por ejemplo, de una sal de uranio tal como el nitrato de uranio,. Alternativamente el compuesto de uranio puede constar de un uranato inestable al calor, tal como el diouranato de amonio, que, en las condiciones de la reacción de desulfuración deposita sobre la superficie óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio.

Tal como se emplea en la Memoria, la expresión "composición de catalizador" indica una sustancia precursora del óxido uranoso-uránico, U_3O_8 , y/o trióxido de uranio, UO_3 . Así pues, la expresión comprende una composición que contiene un soporte de catalizador y un compuesto de uranio que se descompone a temperaturas elevadas, para dar el U_3O_8 y/o UO_3 .

Según un método para preparar las composiciones de catalizador y el catalizador, un compuesto de uranio, que se descompone al ser calentado dando óxido uranoso-uránico y trióxido de uranio, por ejemplo nitrato de uranio, o acetato de uranio, es disuelto en agua, y el soporte del catalizador se añade en forma de polvo. Después, el soporte puede ser separado y calentado a una temperatura deseablemente inferior a $500^{\circ}C$, y es transformado en

341764



gránulos o nódulos.

En otro método, se impregnan piezas de una forma determinada del soporte estable con una disolución de un compuesto de uranio de los mencionados anteriormente por ejemplo, y son calentadas a una temperatura deseablemente inferior a 500 °C, para formar el óxido uranoso-uránico y/o el trióxido de uranio. Si es necesario, la impregnación y el calentamiento pueden repetirse, para asegurar un recubrimiento adecuado de la superficie del soporte con óxido uranoso-uránico, y/o trióxido de uranio.

En otro método aún, se calientan juntamente hasta que funden mezclas que comprenden un compuesto de uranio tal como los mencionados anteriormente, y una sal fusible que por calentamiento intenso de un óxido que constituye un soporte estable, y después se calientan hasta una temperatura deseablemente inferior a 500 °C, de forma que se descomponen el compuesto de uranio y la sal. El producto es molido y transformado en gránulos.

Los expertos en la técnica observarán que cuando la temperatura del procedimiento de desulfuración es de más de 140 °C (temperatura a la que el diuranato de amonio empieza a descomponerse dando UO_3 sobre la superficie del soporte), un soporte estable impregnado con un compuesto de uranio que se descompone dando óxido uranoso-uránico U_3O_8 y/o trióxido de uranio UO_3 en ese intervalo de temperatura, produce, si se introduce en el espacio de reacción, un catalizador que comprende un soporte de catalizador y dicho óxido.

De acuerdo con la presente invención se crea un procedimiento por medio del cual los compuestos orgá-



nicos de azufre son separados de hidrocarburos en la fase vapor, en el que los hidrocarburos son tratados con vapor de agua a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador que comprende trióxido de uranio UO_3 y/o óxido uranoso-uránico, U_3O_8 , y un soporte distinto de la alúmina. El trióxido de uranio y/o el óxido uranoso-uránico puede ser utilizado sólo sobre el soporte. Alternativamente, el catalizador puede constar de un soporte y trióxido de uranio y/o óxido de uranoso-uránico juntamente con otros constituyentes, que, sólo o en combinación, tienen actividad catalítica, tales como, por ejemplo, níquel o cobalto o sus óxidos, y/o compuestos de metales alcalinos.

El catalizador puede ser formado en el espacio de reacción introduciendo un precursor del catalizador, y convirtiendo después el precursor del catalizador en el catalizador activo.

El sulfuro de hidrógeno producido a partir de los compuestos orgánicos de azufre puede ser separado del hidrocarburo tratado mientras se encuentra aún en la forma de vapor después de la reacción. Un método para separar el sulfuro de hidrógeno es por lavado con una disolución acuosa de vanadato de sodio y sal de sodio del ácido antraquinona disulfónico, como se explica en la Patente Británica Nº 948.270. Otro método es absorber el sulfuro de hidrógeno por medio de gránulos de óxido de cinc.

La operación del procedimiento según la invención es ilustrada en el diagrama de flujo que se expone en la figura 1 de los dibujos anexos a la misma. Las

341764



cantidades dadas de catalizador y óxido de cinc son adecuadas para trabajar a escala de instalación piloto.

Nafta Esso de Grado A y agua, después de pasar a través de bombas dosificadoras, son vaporizadas y sobrecalentadas hasta 350 °C a 500 °C en un baño de plomo calentado con gas, antes de ser mezcladas conjuntamente a la entrada a un dispositivo de reacción de circulación ascendente, que contiene catalizador (85 litros) transformado en gránulos de 3,17 mm. El procedimiento de desulfuración transcurre a una temperatura de desde 350 °C a 500 °C, y los gases que se desprenden se hacen pasar a través de un lecho de gránulos de óxido de cinc (28,3 litros) a una temperatura de 400 °C, para separar el SH₂. El producto desulfurado es enfriado, y el agua es separada por medio de un decantador.

La invención es ilustrada además por medio del Ejemplo siguiente.

EJEMPLO

Una fracción de petróleo con un punto final de ebullición de 140 °C, que contenía 70 ppm. de azufre orgánico, fué vaporizado en un cambiador de calor. Se introdujo vapor de agua en el vapor de hidrocarburo, en la relación de 120 g. de agua por litro de fracción de petróleo. La mezcla fué calentada hasta una temperatura del orden de 400 °C, y se hizo entrar en un tubo de 5,1 cm. de diámetro interior y 3 m. de largo, que contenía 5 litros de catalizador y que trabajaba a presión atmosférica. El catalizador estaba en forma de gránulos de 3,17 mm. de soporte de silicato de magnesio, conocido comercialmente por sepiolita, impregnado con óxido uranoso-uránico.

28.5.1968

- 8 - 341764



(10,7% de uranio) calcinado a 450 °C.

El tubo se encontraba contenido en un horno calentado eléctricamente, y mantenido a la temperatura requerida para la reacción.

5 La mezcla de vapor de agua y vapor de hidrocarburo, y SH_2 , se hizo pasar después a la parte inferior de un tubo de un diámetro interior de 5,1 cm., para la subsiguiente eliminación del SH_2 .

10 La mezcla de vapor de agua y vapor de hidrocarburos fué introducida después a cilindros de almacenamiento.

Utilizando la instalación anteriormente descrita se obtuvieron los resultados siguientes:

	Hidrocarburo: Veloc. de ali- mentación, litros/h.	Vapor de agua: Veloc. de ali- mentación, Kg./h.	Temperatura del catalizador, °C	Azufre orgánico producido, ppm.
	1,9	0,225	480-500	1,5
	3,8	0,45	480-500	4,5
20	5,7	0,675	480-500	4,4
	7,6	0,90	480-500	4,5
	9,5	1,125	480-500	4,4
	11,4	1,350	480-500	4,9
	15,2	1,80	480-500	5,5
25	19,0	2,250	480-500	6,0
	22,8	2,70	480-500	11,0
	3,8	0,45	350-360	15,0
	3,8	0,45	325-335	16,0
	3,8	0,45	290-320	16,5
30	3,8	0,45	275-395	17,5

341764



El contenido de compuestos hidrocarbonados no saturados no fué aumentado sustancialmente.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 16 de Junio de 1966, bajo los N^{os}. 26943/66 y 26944/66, 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 para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 311.412, expedida el 8 de Abril de 1.965, por: "Un procedimiento para separar de los hidrocarburos los compuestos orgánicos de azufre", estando, los hidrocarburos en la fase de vapor, caracterizadas porque los hidrocarburos son tratados con vapor de agua a elevadas temperaturas en presencia de un catalizador que comprende óxido uranoso-uránico, U_3O_8 , y/o trióxido de uranio, junto con un soporte de catalizador diferente de la alúmina.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido total de óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio es de 5 a 20%.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2,



caracterizadas porque el contenido total de óxido uranoso-uránico y/o trióxido de uranio es de 5 a 10%.

5 4.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el soporte de catalizador comprende una cualquiera o más de las siguientes sustancias: sílice, caolín, silicato de magnesio, ladrillo pulverizado y óxido de magnesio, calcio, estroncio o bario.

10 5.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la cantidad de vapor de agua empleada es de 60 a 720 g por litro de material de alimentación de hidrocarburo (en forma líquida).

15 6.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la cantidad de vapor de agua empleada es de 60 a 240 g por litro de material de alimentación de hidrocarburo (en forma líquida).

20 7.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento está comprendida entre 350 °C y 500 °C.

25 8.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento está comprendida entre 420 °C y 480 °C.

30 9.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº. 311.412, expedida el 8 de Abril de 1965 por: "Un procedimiento para separar de los hidrocarburos los compuestos orgánicos de azufre".

341764

28.5.1968



31

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.

5 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

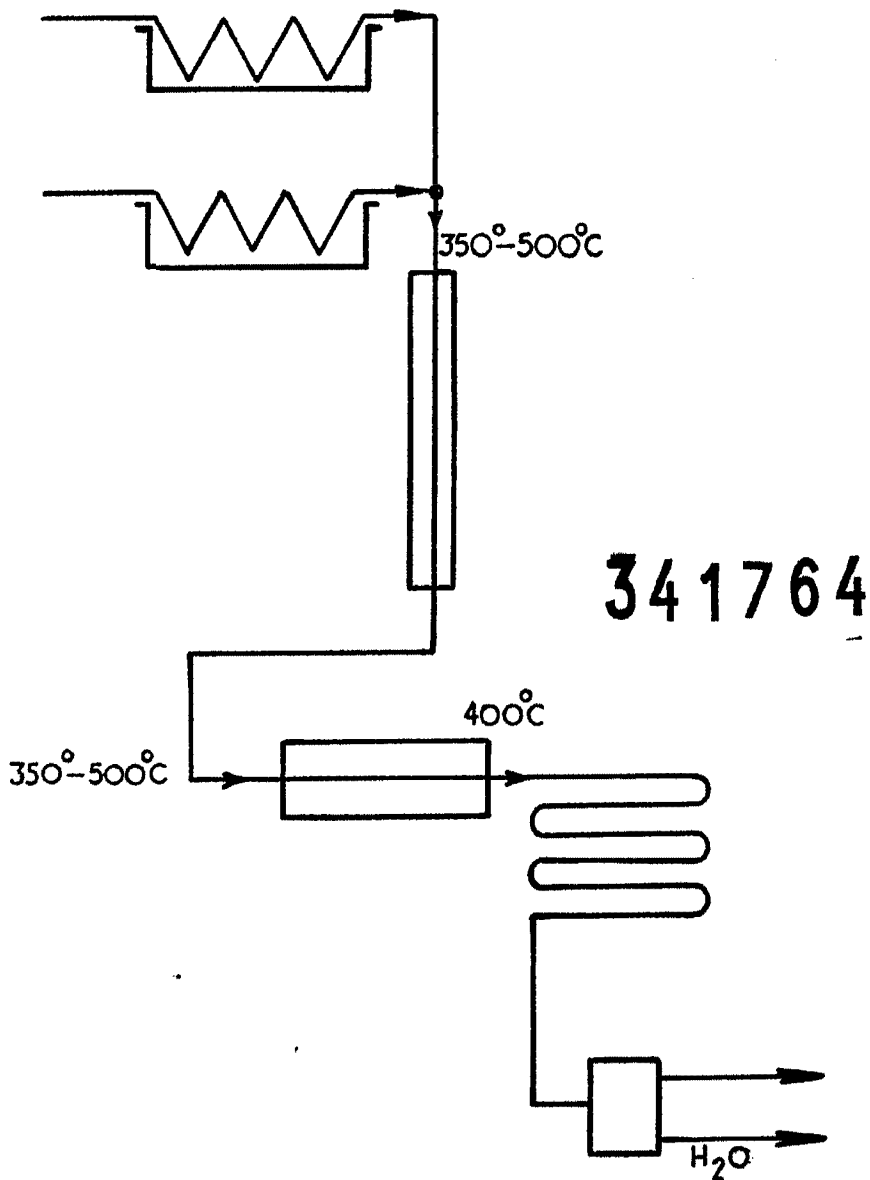
Madrid, 31 MAY 1968
P. A.

Alberto de Elizalde
Alta

28.5.68

341764

BPD/.



341764

[Handwritten signature]