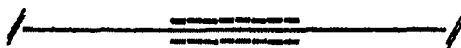


347207



MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
HEINRICH KOPPERS GESELLSCHAFT MIT BES-
CHRANKTER HAFTUNG, de nacionalidad ale-
mana, domiciliada en 43 ESSEN, Moltkes
trasse 29 (Alemania); por: "PROCEDI-
MIENTO DE REFINACION CATALITICA DE HIDRO-
CARBUROS QUE CONTIENEN COMBINACIONES OR-
GANICAS DE AZUFRE".



El presente invento se refiere al perfeccionamiento de un procedimiento que no pertenece al nivel actual de la técnica, de la misma solicitante (solicitud de patente alemana K 54 875 IVa/23 b), que concierne a la refinación catalítica de hidrocarburos que

5. contienen combinaciones orgánicas de azufre, en particular productos de la destilación del petróleo e hidrocarburos gaseosos, con un catalizador conteniendo Ni que es empleado tanto para la hidrogenación de las combinaciones orgánicas de azufre como para la absorción



del H_2S formado.

- Este procedimiento que no pertenece al nivel de la técnica esta caracterizado porque el producto de partida en forma de vapor se mezcla con vapor de agua en la relación por volumen de 1 : 1 hasta 1 : 2, se calienta hasta la temperatura
5. de reacción que oscila entre 250 y 450°C, se hace pasar a un recipiente de reacción cargado con un catalizador de gran actividad conteniendo Ni, a una velocidad por unidad de volumen comprendida entre 200 : 1 y 500 : 1, y en él, bajo craqueado simultáneo de 1 al 3 % de la cantidad cargada de hidrocarburo al
10. estado de hidrógeno, metano, anhídrido carbónico y óxido de carbono, se hidrogenan las combinaciones de azufre existentes en el producto de partida así como las combinaciones de nitrógeno que pueda contener este último y lo mismo las impurezas alifáticas
15. no saturadas, a la presión que se establece en el recipiente de reacción y que oscila entre la presión normal y las 40 atm. Conforme a otra característica de este procedimiento se ha previsto también hacer uso del propio catalizador conteniendo Ni como masa de absorción de H_2S , cargarlo hasta la irrupción de
20. H_2S , separarlo seguidamente del proceso y regenerarlo in situ con vapor de agua recalentado.

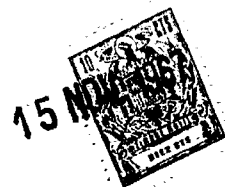
El método de trabajo de este procedimiento se distingue sobre todo porque con él no es necesario emplear hidrógeno ni gases hidrogenados, los cuales sólo podrían obtenerse por un



- proceso de fabricación antepuesto al proceso propiamente dicho de desulfuración y que ocasionaría los consiguientes gastos adicionales. En este procedimiento el hidrógeno necesario es obtenido más bien porque al producto de partida se agrega vapor de agua y el 1 al 3 % de la cantidad agregada de hidrocarburo se craquea en el catalizador conteniendo Ni al estado de hidrógeno, metano, etc. La cantidad de hidrógeno producida de esta manera basta para disponer del hidrógeno necesario para la hidrogenación de las combinaciones de azufre. En términos generales este método de trabajo se ha acreditado también en la práctica.
- 5.
- 10.

- El presente invento se refiere ahora a otra realización de este procedimiento, la cual está caracterizada porque el vapor de agua necesario para la hidrogenación de las combinaciones de azufre es sustituido total o parcialmente por otro gas que contiene hidrógeno libre, de preferencia por una corriente parcial del gas de craqueado producido a continuación de la refinación. Antes de retornar a la refinación, la corriente parcial derivada del gas de craqueado utilizado es sometida a una conversión CO y, en caso dado, a un lavado CO₂. Para la regeneración del contacto conteniendo Ni y cargado con H₂S se emplea vapor de agua. Sin embargo, éste contiene oxígeno en cantidades del 0,5 al 10 % en volumen. La adición de oxígeno puede efectuarse también en forma de aire.
- 15.
- 20.

X



En muchos casos este método de trabajo ha demostrado ser, sobre todo al poner en marcha la instalación, más práctico que el modo operatorio del antiguo procedimiento que, sin embargo, no corresponde al nivel de la técnica.

5. Al enjuiciar el procedimiento sugerido por el invento hay que partir del hecho de que en la práctica se le suele combinar generalmente con una instalación de craqueado catalítico, en la que el producto de partida desulfurado sigue siendo manipulado por craqueado simultáneo para obtener un gas que de ordinario es rico en hidrógeno. Resulta por tanto sumamente práctico emplear
10. después de la conversión y, en caso dado, del lavado CO_2 , una corriente parcial del gas de craqueado terminado en lugar de vapor de agua en el curso del período de hidrogenación y de absorción. Por supuesto se puede utilizar también otro gas conteniendo
15. hidrógeno, por ejemplo, hidrógeno puro, siempre que se pueda disponer de él en condiciones favorables.

- La ventaja del método de trabajo sugerido por el invento estriba en que por la sustitución total o parcial de vapor de agua por un gas que contenga hidrógeno libre, la reacción de
20. desulfuración conduce principalmente, incluso después de una frecuente regeneración del catalizador, a bajos contenidos finales de azufre en el hidrocarburo de partida.

Hasta ahora, el retorno del gas de craqueado producido se ha sugerido únicamente para la reacción de craqueado catalítico



que sirve para la propia producción de gas craqueado. En cambio es nuevo el retorno de este gas a la refinación que trabaja con un catalizador que sólo contiene Ni como metal activo. Los círculos técnicos en el ámbito mundial sustentaban hasta ahora la opinión de que el azufre podía considerarse como tóxico pesado por contacto para esta clase de catalizadores Ni. Por esta razón se utilizaban los mismos únicamente en aquellas reacciones en las que podían cargarse productos de partida totalmente exentos de azufre.

5. Por último se explicará todavía el método de trabajo del procedimiento sugerido por el invento, a base de un ejemplo de procedimiento.

EJEMPLO DE PROCEDIMIENTO

Se trata de desulfurar gasolina cuyo contenido en azufre es de unos 100 ppm en peso. Término de la ebullición de la gasolina a 120°C. Los vapores de la gasolina se introducen en el reactor a una temperatura de unos 350°C. Como gas conteniendo hidrógeno se emplea un gas de circuito cerrado de la siguiente composición:

20.	CO ₂	22 %	en volumen
	CO	2 %	" "
	H ₂	57,8%	" "
	CH ₄ + C _m H _n	18,2%	" "

X



15 NOV.

Para 1 kg de gasolina evaporada se agregan 250 Nl de gas de circuito cerrado, lo que equivale a una relación por volumen como de 1 : 1. Antes de la entrada en el reactor, estos fluidos reaccionantes son calentados hasta la temperatura de reacción (unos 350°C), y salen de él prácticamente a la misma temperatura. La presión es de ~ 10 atm. El contenido final en azufre de la gasolina es inferior a 1 ppm en peso.

La regeneración del catalizador cargado se hace con vapor de agua y aire, y este último se dosifica de acuerdo con el flujo de calor. La temperatura inicial oscila ahí entre 350 y 400°C. Las adición de aire se calcula al principio de manera que se establezca por de pronto un contenido de oxígeno de 0,5 % en volumen luego se añade más aire, de modo que al final de la regeneración existe una temperatura de 550 a 600°C. Dado que el reactor se compone de dos compartimentos iguales, uno de ellos puede utilizarse para la refinación y en el otro se lleva a cabo simultáneamente la regeneración del catalizador cargado. El cambio de refinación a regeneración, o al revés, puede hacerse mediante una sencilla conmutación de las corrientes de gas sin que haya que sacar el propio catalizador del reactor.

 N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento de refinación catalítica de hidrocarburos que contienen combinaciones orgánicas de azufre, en particu-



- cular productos de la destilación del petróleo e hidrocarburos gaseosos, utilizando un catalizador conteniendo Ni que es empleado tanto para la hidrogenación de las combinaciones de azufre como para la absorción del H_2S formado, y en donde el catalizador conteniendo Ni y cargado con H_2S es regenerado con vapor de agua, caracterizado porque el vapor de agua necesario para la hidrogenación de las combinaciones de azufre es sustituido total o parcialmente por otro gas que contiene hidrógeno libre, de preferencia por una corriente parcial del gas de craqueado producido a continuación de la refinación
- 5.
- 10.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la corriente parcial derivada del gas de craqueado utilizado es sometida, antes del retorno a la refinación, a una conversión CO y, en caso dado, a un lavado CO_2 .

- 15.
- 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque para la regeneración del catalizador conteniendo Ni y cargado con H_2S se emplea vapor de agua que contiene oxígeno en cantidades del 0,5 al 10 % en volumen.

- 20.
- 4.- "PROCEDIMIENTO DE REFINACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS QUE CONTIENEN COMBINACIONES ORGANICAS DE AZUFRE".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de siete hojas escritas a máquina por

X



15 NOV. 1967

una sola cara.

Madrid, 15 NOV. 1967

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
P. P.