

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 502**

51 Int. Cl.:

B01J 20/06	(2006.01)
B01J 20/22	(2006.01)
C10G 25/00	(2006.01)
B01J 20/10	(2006.01)
B01J 20/02	(2006.01)
C01G 25/00	(2006.01)
B01J 20/32	(2006.01)
B01J 20/08	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)
B01J 20/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2004 PCT/US2004/027082**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2005 WO05021684**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2004 E 04781708 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 1670579**

54 Título: **Desulfuración y procedimientos novedosos para la misma**

30 Prioridad:

25.08.2003 US 443380

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2021

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM&CHEMICAL CORPORATION
(100.0%)
6A Huixin East Street Chaoyang District
Beijing 1000029, CN**

72 Inventor/es:

**DODWELL, GLENN, W.;
JOHNSON, MARVIN, M.;
SUGHRUE, EDWARD, L.;
MORTON, ROBERT, W. y
CHOUDHARY, TUSHAR, V.**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 817 502 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Desulfuración y procedimientos novedosos para la misma

5 **[0001]** Esta invención se refiere a la retirada de azufre de corrientes de hidrocarburos. En otro aspecto, esta invención se refiere a procesos para la producción de composiciones para uso en la retirada de cuerpos de azufre de corrientes fluidas de gasolinas craqueadas y combustibles diésel.

10 **[0002]** La necesidad de combustibles de combustión más limpia ha dado como resultado un esfuerzo mundial continuo para reducir los niveles de azufre en las corrientes de hidrocarburos tales como gasolina y combustibles diésel. La reducción de azufre en tales corrientes de hidrocarburos se considera un medio para mejorar la calidad del aire debido al impacto negativo que tiene el azufre en el rendimiento de los elementos sensibles al azufre, tales como los convertidores catalíticos de automóviles. La presencia de óxidos de azufre en el escape del motor de un automóvil inhibe y puede envenenar irreversiblemente los catalizadores de metales nobles en el convertidor. Las emisiones de un convertidor ineficiente o envenenado contienen niveles de hidrocarburos no metánicos no quemados, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Tales emisiones se catalizan por la luz solar para formar ozono a nivel del suelo, al que se hace referencia más comúnmente como niebla tóxica.

20 **[0003]** Las gasolinas procesadas térmicamente tales como, por ejemplo, gasolina craqueada térmicamente, gasolina viscorreducida, gasolina de coquización y gasolina craqueada catalíticamente (a las que se hace referencia colectivamente en adelante "gasolina craqueada") contienen en parte olefinas, compuestos aromáticos y compuestos que contienen azufre. Puesto que la mayoría de las gasolinas, tales como las gasolinas de automóviles, las gasolinas de carreras, las gasolinas de aviación, las gasolinas de barco y similares contienen una mezcla de, al menos en parte, gasolina craqueada, la reducción de azufre en la gasolina craqueada servirá inherentemente para reducir los niveles de azufre en la mayoría de las gasolinas, tales como, por ejemplo, gasolina de automóviles, gasolina de carreras, gasolina de aviación, gasolina de barco y similares.

30 **[0004]** La discusión pública sobre el azufre de la gasolina no se ha centrado en si los niveles de azufre deberían reducirse o no. Se ha llegado a un consenso de que una gasolina con menos azufre reduce las emisiones de los automóviles y mejora la calidad del aire. Por tanto, las normas hasta ahora se han centrado en el nivel de reducción requerido, las áreas geográficas que necesitan gasolina con menor contenido de azufre y el plazo para la implementación.

35 **[0005]** Dado que continúa la preocupación por el impacto de la contaminación del aire por los automóviles, está claro que se requerirán más esfuerzos para reducir el nivel de azufre en los combustibles para automóviles. Mientras que los productos de gasolina actuales contienen aproximadamente 330 partes por millón (ppm) de azufre, la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. publicó recientemente reglamentos que requieren que el contenido promedio de azufre en la gasolina sea inferior al promedio de 30 ppm con un límite de 80 ppm. Para 2008, los estándares requerirán efectivamente que cada mezcla de gasolina vendida en los Estados Unidos cumpla con el nivel de 30 ppm.

40 **[0006]** Además de la necesidad de poder producir combustibles para automóviles con bajo contenido de azufre, también es necesario un proceso que tenga un efecto mínimo sobre el contenido de olefinas de tales combustibles para mantener el número de octano (tanto el número de octano de investigación como de motor). Tal proceso sería deseable, puesto que la saturación de olefinas afecta en gran medida al número de octano. Tal efecto adverso sobre el contenido de olefinas se debe generalmente a las condiciones duras, tales como durante hidrodesulfuración, que se emplean normalmente para retirar los compuestos tiofénicos (tales como, por ejemplo, tiofenos, benzotiofenos, alquiltiofenos, alquilbenzotiofenos, alquildibenzotiofenos y similares) que son algunos de los compuestos que contienen azufre más difíciles de retirar de las gasolinas craqueadas. Además, existe la necesidad de evitar un sistema en el que las condiciones sean tales que el contenido aromático de la gasolina craqueada también se pierda por saturación. Por tanto, existe la necesidad de un proceso que logre la desulfuración y mantenga el número de octano.

50 **[0007]** Además de la necesidad de eliminar el azufre de las gasolinas craqueadas, la industria petrolera necesita reducir el contenido de azufre en los combustibles diésel. Al eliminar el azufre de los combustibles diésel por hidrodesulfuración, se mejora el cetano, pero el consumo de hidrógeno tiene un alto costo. Tal hidrógeno se consume tanto por hidrodesulfuración como por reacción de hidrogenación aromática.

55 **[0008]** Por tanto, existe la necesidad de un proceso de desulfuración sin un consumo significativo de hidrógeno para proporcionar un proceso más económico para el tratamiento de gasolinas craqueadas y combustibles diésel.

60 **[0009]** Como resultado de la falta de éxito al proporcionar un proceso exitoso y económicamente factible para la reducción de los niveles de azufre en las gasolinas craqueadas y combustibles diésel, es evidente que existe la necesidad de un mejor proceso para la desulfuración de tales corrientes de hidrocarburos que tenga un efecto mínimo sobre los niveles de octano mientras se logran altos niveles de retirada de azufre.

65 **[0010]** Tradicionalmente, las composiciones usadas en procesos para la retirada de azufre de las corrientes de hidrocarburos han sido aglomerados usados en aplicaciones de lecho fijo. Debido a las diversas ventajas de proceso

de los lechos fluidizados, las corrientes de hidrocarburos a veces se procesan en reactores de lecho fluidizado. Los reactores de lecho fluidizado tienen ventajas sobre los reactores de lecho fijo, tales como, por ejemplo, una mejor transferencia de calor y una mejor caída de presión. Los reactores de lecho fluidizado generalmente usan reactantes que son particulados. El tamaño de estas partículas está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 1000 micrómetros. Sin embargo, los reactantes usados generalmente no tienen suficiente resistencia al desgaste para todas las aplicaciones. En consecuencia, es deseable encontrar una composición con suficiente resistencia al desgaste que retire el azufre de estas corrientes de hidrocarburos y que pueda usarse en reactores fluidizados, de transporte, móviles o de lecho fijo y sería una contribución significativa a la materia y a la economía.

[0011] El documento WO 01/14052 A1 hace referencia a composiciones sorbentes particuladas que comprenden una mezcla de óxido de cinc, sílice, alúmina y un níquel de valencia sustancialmente reducida, un proceso para producirlas y usarlas en la desulfuración. El documento WO 98/47618 A1 divulga un proceso para preparar un catalizador para realizar reacciones de hidrogenación de monóxido de carbono, específicamente catalizadores de Fischer-Tropsch.

[0012] Es deseable proporcionar procedimientos para la producción de composiciones novedosas, que sean utilizables en la desulfuración de corrientes de hidrocarburos.

[0013] Nuevamente, es deseable proporcionar un proceso para la retirada de azufre de las corrientes de hidrocarburos, que minimice el consumo de hidrógeno y la saturación de olefinas y compuestos aromáticos contenidos en tales corrientes.

[0014] Una vez más, es deseable proporcionar una gasolina craqueada al menos parcialmente desulfurada y un combustible diésel al menos parcialmente desulfurado.

[0015] La invención se refiere según la reivindicación 1 a un procedimiento para la producción de una composición que comprende:

- a) mezclar: 1) un líquido, 2) un compuesto que contiene cinc, 3) un material que contiene sílice y 4) alúmina, para formar una mezcla de los mismos;
- b) secar la mezcla para formar una primera mezcla secada;
- c) calcinar la mezcla secada para formar una primera mezcla calcinada;
- d) incorporar un promotor en o sobre la primera mezcla calcinada para formar una mezcla promovida;
- e) poner en contacto la mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una mezcla en contacto;
- f) secar la mezcla incorporada para formar una segunda mezcla secada;
- g) calcinar la segunda mezcla secada para formar una segunda mezcla calcinada;
- h) reducir la mezcla calcinada con un agente reductor que es hidrógeno para producir una composición que tiene un contenido de promotor de valencia reducida en la misma, y
- i) recuperar la composición.

[0016] La invención incluye un procedimiento para la producción de la composición que comprende:

- a) mezclar: 1) un líquido, 2) un compuesto que contiene cinc, 3) un material que contiene sílice y 4) alúmina para formar una mezcla de los mismos;
- b) secar la mezcla para formar una primera mezcla secada;
- c) calcinar la mezcla secada para formar una primera mezcla calcinada;
- d) incorporar un promotor sobre o en la primera mezcla calcinada para formar una primera mezcla promovida;
- e) poner en contacto la primera mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una primera mezcla en contacto;
- f) secar la primera mezcla incorporada para formar una segunda mezcla secada;

- g) calcinar la segunda mezcla secada para formar una segunda mezcla calcinada;
- h) incorporar un promotor en o sobre la segunda mezcla calcinada para formar una segunda mezcla promovida;
- i) poner en contacto la segunda mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una segunda mezcla en contacto;
- j) secar la segunda mezcla en contacto para formar una tercera mezcla secada;
- k) calcinar la tercera mezcla secada para formar una tercera mezcla calcinada;
- l) reducir la tercera mezcla calcinada con un agente reductor que es hidrógeno para producir una composición que tiene un contenido de promotor de valencia reducida en la misma; y
- m) recuperar la composición.

[0017] La invención se refiere además según la reivindicación 18 a un proceso para la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos que comprende:

- a) poner en contacto la corriente de hidrocarburos con una composición producida por el procedimiento de la invención en una zona de desulfuración en condiciones tales que se forme una corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurada y una composición sulfurada;
- b) separar la corriente de hidrocarburo desulfurado de la composición sulfurada formando así una corriente de hidrocarburo al menos parcialmente desulfurado separada y una composición sulfurada separada;
- c) regenerar al menos una porción de la composición sulfurada separada en una zona de regeneración para retirar al menos una porción del azufre contenido en la misma y/o sobre la misma formando así una composición regenerada;
- d) reducir la composición regenerada con hidrógeno en una zona de reducción para proporcionar una composición reducida que tenga un contenido de promotor de valencia reducido en la misma que efectuará la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos cuando se pone en contacto con la misma; y posteriormente
- e) devolver al menos una parte de la composición reducida a la zona de desulfuración.

[0018] Otros aspectos, objetivos y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la descripción detallada de la invención y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción del dibujo

[0019] La Figura 1 es un gráfico que representa el azufre del producto frente al tiempo para cuatro composiciones diferentes.

[0020] El término "gasolina" designa una mezcla de hidrocarburos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 260 °C, o cualquier fracción de los mismos. Los ejemplos de gasolina adecuada incluyen, pero sin limitación, corrientes de hidrocarburos en refinerías tales como nafta, nafta de destilación directa, nafta de coquización, gasolina catalítica, nafta de viscorreducción, alquilato, isomerato, reformado y similares y combinaciones de los mismos.

[0021] El término "gasolina craqueada" designa una mezcla de hidrocarburos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 260 °C o cualquier fracción de los mismos que sean productos de procesos térmicos o catalíticos que craquean moléculas de hidrocarburos más grandes en moléculas más pequeñas. Los ejemplos de procesos térmicos adecuados incluyen, pero sin limitación, coquización, craqueo térmico, viscorreducción y similares y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de procesos de craqueo catalítico adecuados incluyen, pero sin limitación, craqueo catalítico de fluidos, craqueo de petróleo pesado y similares y combinaciones de los mismos. Por tanto, los ejemplos de gasolina craqueada adecuada incluyen, pero sin limitación, gasolina de coquización, gasolina craqueada térmicamente, gasolina de viscorreducción, gasolina craqueada catalíticamente fluida, gasolina craqueada de petróleo pesado y similares y combinaciones de los mismos. En algunos casos, la gasolina craqueada se puede fraccionar y/o hidrotreatar antes de la desulfuración cuando se usa como corriente de hidrocarburos en el proceso de la presente invención.

[0022] El término "combustible diésel" designa una mezcla de hidrocarburos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 148,9 °C a aproximadamente 398,9 °C, o cualquier fracción de los mismos. Los ejemplos de

combustibles diésel adecuados incluyen, pero sin limitación, aceite de ciclo ligero, queroseno, combustible para aviones, diesel de destilación directa, diesel hidrotratado y similares y combinaciones de los mismos.

5 **[0023]** El término "azufre" designa azufre en cualquier forma, tal como azufre elemental o un compuesto de azufre normalmente presente en un fluido que contiene hidrocarburos, tal como gasolina craqueada o combustible diésel. Los ejemplos de azufre que pueden estar presentes durante un proceso de la presente invención usualmente contenido en una corriente de hidrocarburos, incluyen, pero sin limitación, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS₂), mercaptanos (RSH), sulfuros orgánicos (R-S-R), disulfuros orgánicos (R-S-S-R), tiofenos, tiofenos sustituidos, trisulfuros orgánicos, tetrasulfuros orgánicos, benzotiofenos, alquiltiofenos, alquilbenzotiofenos, alquildibenzotiofenos y similares y combinaciones de los mismos, así como los pesos moleculares más pesados de los mismos que normalmente están presentes en un combustible diésel de los tipos contemplados para su uso en un proceso de la presente invención, en los que cada R puede ser un grupo alquilo o cicloalquilo o arilo que contiene un átomo de carbono a diez átomos de carbono.

15 **[0024]** El término "fluido" designa gas, líquido, vapor y combinaciones de los mismos.

[0025] El término "gaseoso" designa el estado en el que el fluido que contiene hidrocarburos, tal como la gasolina craqueada o el combustible diésel, se encuentra principalmente en una fase gaseosa o de vapor.

20 **[0026]** El término "óxido de cinc", como se usa en el presente documento, designa cualquier óxido de cinc incluyendo, pero sin limitación, óxido de cinc (II) (ZnO).

25 **[0027]** El óxido de cinc estará presente preferiblemente en la composición en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 por ciento en peso de óxido de cinc basado en el peso total de la composición, más preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 por ciento en peso de óxido de cinc, y lo más preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 por ciento en peso de óxido de cinc.

30 **[0028]** El término "promotor" designa un componente que, cuando se añade a las composiciones producidas por los procedimientos de la presente invención, ayuda a promover la desulfuración de corrientes de hidrocarburos. Tales promotores pueden ser al menos un metal, óxido metálico, precursor de óxido metálico, solución sólida de más de un metal o aleación de más de un metal, en los que el componente metálico se selecciona del grupo que consiste en níquel, cobalto, hierro, manganeso, cobre, cinc, molibdeno, tungsteno, plata, estaño, antimonio, vanadio, oro, platino, rutenio, iridio, cromo, paladio, titanio, circonio, rodio, renio y combinaciones de dos o más de los mismos.

35 **[0029]** Algunos ejemplos de compuestos que contienen metales promotores incluyen acetatos metálicos, carbonatos metálicos, nitratos metálicos, sulfatos metálicos, tiocianatos metálicos y similares y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el metal del promotor es níquel.

40 **[0030]** La composición que tiene un contenido de promotor de valencia reducida es una composición que tiene la capacidad de reaccionar química y/o físicamente con azufre. También es preferible retirar de la composición las diolefinas y otros compuestos formadores de goma de la gasolina craqueada.

45 **[0031]** El término "metal" designa metal en cualquier forma, tal como metal elemental o un compuesto que contiene metal.

[0032] El término "óxido metálico" designa óxido metálico en cualquier forma tal como un óxido metálico o un precursor de óxido metálico.

50 **[0033]** Durante la preparación de una composición elaborada por los procedimientos de la presente invención, el promotor seleccionado del grupo que consiste en metales, óxidos metálicos y similares y combinaciones de los mismos puede estar inicialmente en forma de un compuesto que contiene metal y/o un precursor de óxido metálico. Debería entenderse que cuando el promotor es inicialmente un compuesto que contiene metal y/o un precursor de óxido metálico, una porción de dicho compuesto y/o precursor, o todo, puede convertirse en el metal u óxido metálico correspondiente de dicho compuesto y/o precursor durante el proceso inventivo divulgado en el presente documento.

55 **[0034]** Típicamente, el estado de oxidación común del promotor se combina con la porción de óxido de cinc de la composición. El número de átomos de oxígeno asociados con el promotor debe reducirse para formar un promotor de valencia reducida. En consecuencia, al menos una parte del promotor presente en la composición debe estar presente como un promotor de valencia reducida. Si bien no se desea limitarse a la teoría, se cree que el promotor de valencia reducida puede quimiosorber, escindir o retirar azufre. Por tanto, se reduce el número de átomos de oxígeno asociados con el promotor o el estado de oxidación del promotor es un metal de valencia cero. Por ejemplo, si el níquel es el metal promotor, se puede usar óxido de níquel (NiO) y el níquel de valencia reducida (metal promotor) puede ser níquel metal (Ni⁰) u óxido de níquel no estequiométrico que tiene una fórmula NiO_(1-x) en la que 0 < x < 1. Si el tungsteno es el promotor, se puede usar óxido de tungsteno (WO₃) y el tungsteno de valencia reducida (metal promotor) puede ser óxido de tungsteno (WO₃), metal de tungsteno (W⁰) o un óxido de tungsteno no estequiométrico que tiene una

fórmula $WO_{(3-y)}$ en la que $0 < y < 3$.

[0035] Preferiblemente, el promotor está presente en una cantidad que efectuará la retirada de azufre de la corriente de hidrocarburos cuando se ponga en contacto con la composición en condiciones de desulfuración. De la cantidad total del promotor presente en la composición, se prefiere que al menos aproximadamente el 10 por ciento en peso del promotor esté presente en forma de un promotor de valencia reducida, más preferiblemente al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso del promotor es un promotor de valencia reducida, y lo más preferiblemente al menos el 80 por ciento en peso del promotor es un promotor de valencia reducida para una mejor actividad en la retirada de azufre. El promotor de valencia reducida generalmente estará presente en la composición en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso del promotor de valencia reducida basada en el peso total de la composición, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso de promotor de valencia reducida, y lo más preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 8 a 20 por ciento en peso de promotor de valencia reducida para una mejor actividad en la retirada de azufre. Cuando el promotor comprende un promotor bimetalico, el promotor bimetalico debería comprender una relación de los dos metales que forman dicho promotor bimetalico en el intervalo de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20.

[0036] El material que contiene sílice usado en la preparación y presente en las composiciones puede estar en forma de sílice o en forma de uno o más materiales que contienen sílice.

[0037] Se puede emplear cualquier material adecuado que contenga sílice en la composición tal como, por ejemplo, diatomita, perlita triturada expandida, coloide de sílice, gel de sílice, sílice precipitada y similares, y combinaciones de los mismos. Además, también se pueden emplear compuestos de silicio que son convertibles en sílice, tales como ácido silícico, silicato de amonio y similares, y combinaciones de los mismos.

[0038] Más preferiblemente, el material que contiene sílice está en forma de perlita expandida triturada. El término "perlita", como se usa en el presente documento, es el término petrográfico para una roca volcánica silíceo, que aparece naturalmente en ciertas regiones del mundo. La característica distintiva, que lo distingue de otros minerales volcánicos, es su capacidad de expandirse de cuatro a veinte veces su volumen original cuando se calienta a ciertas temperaturas. Cuando se calienta por encima de 871,1 °C, la perlita triturada se expande debido a la presencia de agua combinada con la roca de perlita bruta. El agua combinada se vaporiza durante el proceso de calentamiento y crea innumerables pequeñas burbujas en las partículas vítreas reblandecidas por el calor. Las burbujas de vidrio sellado dan cuenta de su peso ligero. La perlita expandida se puede fabricar para pesar tan poco como 2,5 lbs por pie cúbico (40 kg/m³).

[0039] El análisis elemental típico de la perlita expandida es: silicio 33,8 %, aluminio 7 %, potasio 3,5 %, sodio 3,4 %, calcio 0,6 %, magnesio 0,2 %, hierro 0,6 %, oligoelementos 0,2 %, oxígeno (por diferencia) 47,5 %, y agua ligada 3 %.

[0040] Las propiedades físicas típicas de la perlita expandida son: punto de reblandecimiento 871,1-1093,3 °C, punto de fusión 1260-1343 °C, pH 6,6-6,8 y densidad relativa 2,2-2,4.

[0041] El término "perlita expandida triturada" o "perlita expandida molida" como se usa en el presente documento designa la forma de perlita expandida que primero se ha sometido a molienda para procurar un tamaño de partícula de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, y luego se calienta con llama a una temperatura de aproximadamente 871,1 °C, y finalmente se somete a trituración en un molino de martillos. Si bien no desea estar vinculado a ninguna teoría en particular, se cree que la forma de la perlita expandida triturada afecta a la actividad de la composición final producida por los procedimientos inventivos.

[0042] Las composiciones producidas por los procedimientos inventivos contienen un material que contiene aluminio seleccionado del grupo que consiste en alúmina, aluminato y combinaciones de los mismos. Se puede usar alúmina para producir la composición. La alúmina empleada en la preparación de la composición puede ser cualquier sustancia adecuada que contenga aluminio disponible comercialmente, de la que al menos una porción se pueda convertir en aluminato tras calcinaciones. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, cloruros de aluminio, nitratos de aluminio, soluciones de alúmina coloidal, alúminas hidratadas, alúminas peptizadas y, en general, aquellos compuestos de alúmina producidos por la deshidratación de hidratos de alúmina. La alúmina preferida es alúmina hidratada tal como, por ejemplo, bohemita o pseudobohemita para una mejor actividad y retirada de azufre. Cuando la composición se expone a altas temperaturas (por ejemplo, durante calcinaciones) al menos una porción, preferiblemente una porción sustancial de la alúmina, se puede convertir en un aluminato.

[0043] El material que contiene aluminio estará preferiblemente presente en la composición en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1,0 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso y, lo más preferiblemente, en el intervalo de 10 a 22 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición.

[0044] El material que contiene sílice estará presente preferiblemente en la composición en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 por ciento en peso de material que contiene sílice basada

en el peso total de la composición, más preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 35 por ciento en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30 por ciento en peso.

5 **[0045]** La composición es un material particulado en forma de gránulos, extruidos, comprimidos, esferas, bolitas o microesferas. Preferiblemente, el material partícula es una microesfera.

[0046] De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la composición o composiciones se pueden producir mediante el siguiente procedimiento inventivo:

- 10 a) mezclar: 1) un líquido, 2) un compuesto que contiene cinc, 3) un material que contiene sílice y 4) alúmina, para formar una mezcla de los mismos;
- b) secar la mezcla para formar una primera mezcla secada;
- 15 c) calcinar la mezcla secada para formar una primera mezcla calcinada;
- d) incorporar un promotor en o sobre la primera mezcla calcinada para formar una mezcla promovida;
- e) poner en contacto la mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una mezcla en contacto;
- 20 f) secar la mezcla en contacto para formar una segunda mezcla secada;
- g) calcinar la segunda mezcla secada para formar una segunda mezcla calcinada;
- 25 h) reducir la mezcla calcinada con un agente reductor que es hidrógeno para producir una composición que tiene un contenido de promotor de valencia reducida en la misma, y
- i) poner en contacto dicha segunda mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una segunda mezcla en contacto;
- 30 j) recuperar la composición.

35 **[0047]** En la producción de una composición, la composición se prepara mezclando un líquido, un compuesto que contiene cinc, un material que contiene sílice y alúmina, en proporciones apropiadas por cualquier procedimiento o manera adecuada que permita el mezclado íntimo de tales componentes para proporcionar así una mezcla sustancialmente homogénea de los mismos que comprende un líquido, un compuesto que contiene cinc, un material que contiene sílice y alúmina. El término "mezclar", como se usa en el presente documento, designa mezclar los componentes en cualquier orden y/o cualquier combinación o subcombinación. Se puede usar cualquier medio adecuado para mezclar los componentes de la composición para conseguir la dispersión deseada de tales componentes. Los ejemplos de mezclados adecuados incluyen, pero sin limitación, tambores de mezclado, estantes o canales estacionarios, mezcladores Eurostar, que son de tipo discontinuo o continuo, mezcladores de impacto y similares. Actualmente se prefiere usar un mezclador Eurostar en el mezclado de los componentes de la composición.

45 **[0048]** El líquido es cualquier disolvente capaz de dispersar un compuesto que contiene cinc, un material que contiene sílice y alúmina, y, preferiblemente, el líquido puede seleccionarse del grupo que consiste en agua, etanol, acetona y combinaciones de dos o más de los mismos. Lo más preferiblemente, el líquido es agua.

50 **[0049]** El compuesto que contiene óxido de cinc usado en la preparación de una composición puede estar en forma de un óxido de cinc o en forma de uno o más compuestos de cinc que son convertibles en óxido de cinc en las condiciones de preparación descritas en el presente documento. Los ejemplos de tales compuestos de cinc adecuados incluyen, pero sin limitación, sulfuro de cinc, sulfato de cinc, hidróxido de cinc, carbonato de cinc, acetato de cinc, nitrato de cinc y similares y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el compuesto que contiene cinc está en forma de óxido de cinc en polvo.

55 **[0050]** Los componentes de la composición se mezclan para proporcionar una mezcla que está en la forma seleccionada del grupo que consiste en mezcla húmeda, masa, pasta y suspensión. Tal mezcla se puede conformar para formar un material particulado seleccionado del grupo que consiste en un gránulo, un extruido, un comprimido, una esfera, una bolita o una microesfera. Por ejemplo, si la mezcla resultante está en forma de una mezcla húmeda, la mezcla húmeda se puede densificar, secar bajo condiciones de secado como se divulga en adelante, calcinar bajo condiciones de calcinación como se divulga en adelante, y posteriormente conformarse, o particularse, mediante granulación de la mezcla densificada, seca y calcinada para formar granulados. Además, por ejemplo, cuando la mezcla de los componentes da como resultado una forma de la mezcla que está en estado de masa o en estado de pasta, tal mezcla puede luego conformarse, preferiblemente extruirse, para formar un material particulado. Los materiales particulados resultantes se secan luego bajo condiciones de secado como se divulga en adelante y luego se calcinan bajo condiciones de calcinación como se divulga en adelante. Más preferiblemente, cuando la mezcla está

60

65

en forma de una suspensión, se consigue la particulación de tal suspensión mediante secado por pulverización de la suspensión para formar microsferas de la misma que tienen un tamaño de aproximadamente 500 micrómetros o menos. Tales microsferas se someten luego a secado bajo condiciones de secado como se divulga en adelante y luego se calcinan bajo condiciones de calcinación como se divulga en adelante.

[0051] Cuando la particulación se logra preferiblemente mediante secado por pulverización, se puede utilizar opcionalmente un componente dispersante y puede ser cualquier compuesto adecuado que ayude a promover la capacidad de secado por pulverización de la mezcla que preferiblemente está en forma de una suspensión. En particular, estos componentes son útiles para prevenir la deposición, precipitación, sedimentación, aglomeración, adhesión y apelmazamiento de partículas sólidas en un medio fluido. Los dispersantes adecuados incluyen, pero sin limitación, fosfatos condensados, polímeros sulfonados y combinaciones de los mismos. El término "fosfatos condensados" hace referencia a cualquier fosfato deshidratado que contiene más de un átomo de fósforo y que tiene un enlace fósforo-oxígeno-fósforo. Los ejemplos específicos de dispersantes adecuados incluyen pirofosfato de sodio, metafosfato de sodio, polímero de anhídrido maleico de estireno sulfonado y combinaciones de los mismos. La cantidad de componente dispersante usada está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,01 por ciento en peso basado en el peso total de los componentes a aproximadamente 10 por ciento en peso. Preferiblemente, la cantidad del componente dispersante usado está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 8 por ciento en peso.

[0052] Al preparar la composición secada por pulverización preferible, se puede usar un componente ácido. En general, el componente ácido puede ser un ácido orgánico o un ácido mineral tal como el ácido nítrico. Si el componente ácido es un ácido orgánico, se prefiere que sea un ácido carboxílico. Si el componente ácido es un ácido mineral, se prefiere que sea un ácido nítrico o un ácido fosfórico. Se pueden usar también mezclas de estos ácidos. Generalmente, el ácido se usa con agua para formar una solución acuosa diluida de ácido. La cantidad de ácido en el componente ácido está generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,01 por ciento en volumen basado en el volumen total del componente ácido a aproximadamente 20 por ciento en volumen.

[0053] Generalmente, el material secado por pulverización tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 1000 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros.

[0054] El término "tamaño medio de partícula" hace referencia al tamaño del material en partículas determinado mediante el uso de un agitador de tamiz de prueba RO-TAP®, fabricado por WS Tyler Inc., de Mentor, Ohio, u otros tamices comparables. El material a medir se coloca en la parte superior de un conjunto de tamices con marco de acero inoxidable estándares de 8 pulgadas (20,32 cm) de diámetro con una bandeja en el fondo. El material experimenta cribado durante un período de aproximadamente 10 minutos; posteriormente, se pesa el material retenido en cada tamiz. El porcentaje retenido en cada tamiz se calcula dividiendo el peso del material retenido en un tamiz particular por el peso de la muestra original. Esta información se usa para calcular el tamaño medio de partícula.

[0055] La mezcla se seca luego para formar una primera mezcla secada. Las condiciones de secado, como se hace referencia en el presente documento, pueden incluir una temperatura en el intervalo de aproximadamente 65,5 °C a aproximadamente 232,2 °C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 87,8 °C a aproximadamente 210 °C y, lo más preferiblemente, en el intervalo de 93,3 °C a 176,7 °C. Tales condiciones de secado también pueden incluir un período de tiempo generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 60 horas, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 40 horas, y lo más preferiblemente, en el intervalo de 1,5 horas a 20 horas. Tales condiciones de secado también pueden incluir una presión generalmente en el intervalo de aproximadamente atmosférica a aproximadamente 150 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia) ($1,034 \times 10^5$ Pa), preferiblemente en el intervalo de aproximadamente atmosférica a aproximadamente 100 psia ($6,9 \times 10^5$ Pa) y, lo más preferiblemente, aproximadamente atmosférica, siempre que se pueda mantener la temperatura deseada. Puede usarse cualquier procedimiento o procedimientos de secado conocido por un experto en la técnica, tal como, por ejemplo, secado al aire, secado por calor y similares y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, se usa secado por calor.

[0056] La primera mezcla secada se calina luego para formar una primera mezcla calcinada. Preferiblemente, la mezcla secada se calina en una atmósfera oxidante tal como en presencia de oxígeno o aire. Las condiciones de calcinación, como se hace referencia en el presente documento, pueden incluir una temperatura en el intervalo de aproximadamente 204,4 °C a aproximadamente 815,5 °C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 815,5 °C y, más preferiblemente, en el intervalo de 400 °C a 760 °C. Tales condiciones de calcinación también pueden incluir una presión, generalmente en el intervalo de aproximadamente 7 psia ($4,8 \times 10^4$ Pa) a aproximadamente 750 psia ($5,17 \times 10^6$ Pa), preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 7 psia ($4,8 \times 10^4$ Pa) a aproximadamente 450 psia ($3,1 \times 10^6$ Pa) y, lo más preferiblemente, en el intervalo de 7 psia ($4,8 \times 10^4$ Pa) a 150 psia ($1,034 \times 10^6$ Pa), y un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 60 horas, preferiblemente durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 20 horas y, lo más preferiblemente, durante un período de tiempo en el intervalo de 1 hora a 15 horas. En el proceso de esta invención, la calcinación puede convertir al menos una porción de la alúmina en un aluminato.

[0057] Después de la calcinación, se incorpora un promotor en o sobre la primera mezcla calcinada para formar una mezcla promovida.

[0058] Un procedimiento preferible de incorporación es impregnar usando cualquier técnica de impregnación de humedad incipiente estándar (es decir, llenar de forma esencialmente completa o parcial los poros de un material de sustrato con una solución de los elementos de incorporación) para impregnar un sustrato. Este procedimiento preferible usa una solución de impregnación que comprende la concentración deseable de un promotor para proporcionar finalmente una mezcla promovida que luego puede someterse a secado y calcinación seguido de reducción con un agente reductor que es hidrógeno.

[0059] Una solución de impregnación preferible comprende una solución formada disolviendo un compuesto que contiene metal, preferiblemente tal compuesto que contiene metal está en forma de una sal metálica tal como un cloruro de metal, un nitrato de metal, un sulfato de metal y similares y combinaciones de los mismos, en un disolvente tal como agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas y combinaciones de los mismos. La concentración del promotor metálico en la solución puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 gramos de promotor metálico por gramo de solución a aproximadamente 16,6 gramos de promotor metálico por 100 gramos de solución. Preferiblemente, la relación en peso del promotor metálico al disolvente de dicha solución puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 pero, más preferiblemente, está en el intervalo de 1,5:1 a 3:1. Se prefiere impregnar el material particulado con un componente de níquel mediante el uso de una solución que contiene nitrato de níquel hexahidratado disuelto en agua.

[0060] La mezcla promovida se pone en contacto luego con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, esto se lleva a cabo mediante el procedimiento de impregnación como se describe anteriormente. Al igual que el promotor, el ácido se disuelve en un disolvente, preferiblemente agua, para formar una solución de impregnación.

[0061] Después de la puesta en contacto de la mezcla promovida, preferiblemente por impregnación, con un ácido, la mezcla en contacto resultante se somete luego a secado bajo condiciones de secado, como se describe anteriormente, para formar una segunda mezcla secada, y se calcina bajo condiciones de calcinación, como se describe anteriormente, para formar una segunda mezcla calcinada.

[0062] La segunda mezcla calcinada se somete posteriormente a reducción con un agente reductor que es hidrógeno para producir una composición que tiene un contenido de promotor de valencia sustancialmente reducida en la misma, preferiblemente un contenido de promotor de valencia sustancialmente cero en la misma, estando presente tal promotor de valencia cero en una cantidad suficiente para permitir la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos tal como gasolina craqueada o combustible diésel, según el proceso divulgado en el presente documento.

[0063] Las condiciones de reducción incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 815,5 °C, una presión en el intervalo de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa) y durante un tiempo suficiente para permitir la formación de un promotor de valencia reducida.

[0064] La composición luego se recupera.

[0065] De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, también se puede producir una composición mediante el siguiente procedimiento inventivo:

- a) mezclar: 1) un líquido, 2) un compuesto que contiene cinc, 3) un material que contiene sílice y 4) alúmina para formar una mezcla de los mismos;
- b) secar la mezcla para formar una primera mezcla secada;
- c) calcinar la mezcla secada para formar una primera mezcla calcinada;
- d) incorporar un promotor sobre o en la primera mezcla calcinada para formar una primera mezcla promovida;
- e) poner en contacto la primera mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una primera mezcla en contacto;
- f) secar la primera mezcla incorporada para formar una segunda mezcla secada;
- g) calcinar la segunda mezcla secada para formar una segunda mezcla calcinada;
- h) incorporar un promotor en o sobre la segunda mezcla calcinada para formar una segunda mezcla promovida;

i) poner en contacto la segunda mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una segunda mezcla en contacto;

5 j) secar la segunda mezcla en contacto para formar una tercera mezcla secada;

k) calcinar la tercera mezcla secada para formar una tercera mezcla calcinada;

10 l) reducir la mezcla calcinada promovida con un agente reductor que es hidrógeno para producir una composición que tiene un contenido de promotor de valencia reducida en la misma, y

m) recuperar la composición.

15 **[0066]** La incorporación de la etapa (d) y la puesta en contacto de la etapa (e) también se pueden realizar simultáneamente y la incorporación de la etapa (h) y la puesta en contacto de la etapa (i) se pueden realizar simultáneamente.

20 **[0067]** En general, una composición se puede preparar mezclando un líquido, un compuesto que contiene cinc, un material que contiene silicio y alúmina en proporciones apropiadas por cualquier procedimiento o manera adecuada que proporcione la mezcla íntima de tales componentes para proporcionar así una mezcla sustancialmente homogénea que comprende un líquido (como se describe anteriormente), un compuesto que contiene cinc, un material que contiene sílice y alúmina. Se puede usar cualquier medio adecuado para mezclar estos componentes, como se describe anteriormente, para lograr el dispersante deseado de tales componentes.

25 **[0068]** Los componentes se mezclan para proporcionar una mezcla que está en la forma seleccionada del grupo que consiste en una mezcla húmeda, masa, pasta y suspensión. Tal mezcla se puede conformar luego opcionalmente mediante densificación, extrusión o secado por pulverización para formar un material particulado seleccionado del grupo que consiste en un gránulo, un extruido, un comprimido, una esfera, una bolita o una microesfera, como se describe anteriormente.

30 **[0069]** La mezcla se seca luego para formar una primera mezcla secada, según las condiciones de secado descritas anteriormente.

35 **[0070]** La primera mezcla secada se calcina entonces para formar una primera mezcla calcinada según las condiciones de calcinación descritas anteriormente. Esta etapa de calcinación convierte al menos una porción de la alúmina en un aluminato.

40 **[0071]** A la primera mezcla calcinada que comprende un compuesto que contiene cinc, un material que contiene sílice y alúmina (o aluminato), se incorpora entonces un promotor, para formar una primera mezcla promovida. El promotor se puede incorporar en o sobre la primera mezcla calcinada por cualquier medio o procedimiento adecuado conocido en la materia para incorporar un promotor en o sobre un material de sustrato. Preferiblemente, el procedimiento es la impregnación, como se describe anteriormente.

45 **[0072]** La mezcla promovida se pone en contacto entonces con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, esto se lleva a cabo mediante el procedimiento de impregnación como se describe anteriormente. Al igual que el promotor, el ácido se disuelve en un disolvente, preferiblemente agua, para formar una solución de impregnación.

50 **[0073]** Después de la incorporación del ácido, la primera mezcla en contacto se seca y calcina una segunda vez para formar una segunda mezcla secada y una segunda mezcla calcinada, respectivamente.

55 **[0074]** A la segunda mezcla calcinada se incorpora luego nuevamente un promotor y luego se pone en contacto con un ácido como se describe anteriormente. Después, la segunda mezcla en contacto resultante se seca y calcina por tercera vez, para formar una tercera mezcla secada y una tercera mezcla calcinada, respectivamente.

[0075] La tercera mezcla calcinada se somete luego a reducción con un agente reductor, como se describe anteriormente, para proporcionar así la composición deseada. La composición puede luego recuperarse.

60 **[0076]** La invención hace referencia además a un proceso para la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos. Este proceso comprende:

a) poner en contacto la corriente de hidrocarburos con una composición producida por el procedimiento de la presente invención en una zona de desulfuración bajo condiciones tales que se forme una corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurada y una composición sulfurada;

65 b) separar la corriente de hidrocarburos desulfurados de la composición sulfurada formando así una corriente

de hidrocarburos desulfurados separados y una composición sulfurada separada;

c) regenerar al menos una parte de la composición sulfurada separada en una zona de regeneración para retirar al menos una parte del azufre contenida en la misma y/o sobre la misma, formando así una composición regenerada;

d) reducir la composición regenerada con hidrógeno en una zona de reducción para proporcionar una composición reducida que tenga un contenido de promotor de valencia reducido en la misma que efectuará la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos cuando se pone en contacto con la misma; y posteriormente

e) devolver al menos una parte de la composición reducida a la zona de desulfuración.

[0077] La puesta en contacto, en la etapa a), de la corriente de hidrocarburos con la composición en la zona de desulfuración puede ser por cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica.

[0078] La zona de desulfuración puede ser cualquier zona en la que pueda tener lugar la desulfuración de una corriente de hidrocarburos. Son ejemplos de zonas adecuadas reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho fluidizado, reactores de transporte y similares. Actualmente, se prefiere un reactor de lecho fluidizado o un reactor de lecho fijo.

[0079] La zona de desulfuración de la etapa a) incluye las siguientes condiciones: presión total, temperatura, velocidad espacial horaria en peso y flujo de hidrógeno. Estas condiciones son tales que la composición puede desulfurar la corriente de hidrocarburos para producir una corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados y una composición sulfurada.

[0080] La presión total puede estar en el intervalo de aproximadamente 15 libras por pulgada cuadrada absoluta (psia) a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa). Sin embargo, actualmente se prefiere que la presión total esté en el intervalo de aproximadamente 50 psia ($3,48 \times 10^6$ Pa) a aproximadamente 500 psia ($3,48 \times 10^7$ Pa).

[0081] En general, la temperatura debería ser suficiente para mantener la gasolina craqueada esencialmente en fase de vapor o gaseosa. Aunque tales temperaturas pueden estar en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 537,8 °C, actualmente se prefiere que la temperatura esté en el intervalo de aproximadamente 204,4 °C a aproximadamente 426,7 °C cuando se trate una gasolina craqueada, y en el intervalo de aproximadamente 260 °C a aproximadamente 482,2 °C cuando se trate un combustible diésel.

[0082] La velocidad espacial horaria en peso ("WHSV") se define como la relación numérica de la velocidad a la que se carga una corriente de hidrocarburos en la zona de desulfuración en libras por hora en condiciones estándar de temperatura y presión (STP) dividida por las libras de composición contenida en la zona de desulfuración en la que se carga la corriente de hidrocarburos. En la práctica de la presente invención, tal WHSV debería estar en el intervalo de aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 50 h⁻¹, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 h⁻¹ a aproximadamente 50 h⁻¹.

[0083] Cualquier corriente de hidrocarburos adecuada, que comprenda, consista o consista esencialmente en hidrocarburos que contengan azufre puede usarse como alimentación para poner en contacto con la composición. La corriente de hidrocarburos preferiblemente comprende, consiste o consiste esencialmente en un combustible seleccionado del grupo que consiste en una gasolina craqueada, combustible diésel y combinaciones de los mismos.

[0084] La cantidad de azufre en la corriente de hidrocarburos puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppm de azufre en peso de la corriente de hidrocarburos a aproximadamente 50.000 ppm. Cuando la corriente de hidrocarburos es gasolina craqueada, la cantidad de azufre puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppm de azufre en peso de la gasolina craqueada a aproximadamente 10.000 ppm de azufre en peso de la gasolina craqueada. Cuando la corriente de hidrocarburos es combustible diésel, la cantidad de azufre puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppm de azufre en peso del combustible diésel a aproximadamente 50.000 ppm de azufre en peso del combustible diésel.

[0085] Como se usa en el presente documento, los términos "azufre" o "ppmw en peso de azufre" designan la cantidad de azufre atómico (aproximadamente 32 unidades de masa atómica) contenida en los hidrocarburos que contienen azufre de la corriente de hidrocarburos, basada en el peso total de la corriente de hidrocarburos, no la masa o peso atómico, de un compuesto de azufre tal como un compuesto organosulfurado.

[0086] La gasolina craqueada o el combustible diésel, adecuado como alimentación en un proceso de la presente invención, es una composición que contiene, en parte, olefinas, compuestos aromáticos, azufre, parafinas y naftenos.

[0087] La cantidad de olefinas en la gasolina craqueada está generalmente en el intervalo de aproximadamente 10

a aproximadamente 35 por ciento en peso de olefinas, basada en el peso total de la gasolina craqueada. Para el combustible diésel, esencialmente no hay contenido de olefina.

5 **[0088]** La cantidad de compuestos aromáticos en la gasolina craqueada está generalmente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 por ciento en peso de compuestos aromáticos, basada en el peso total de la gasolina craqueada. La cantidad de compuestos aromáticos en el combustible diésel está generalmente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 por ciento en peso de compuestos aromáticos, basada en el peso total del combustible diésel.

10 **[0089]** Al llevar a cabo la etapa de desulfuración del proceso de la presente invención, se prefiere que la corriente de hidrocarburos esté en fase gaseosa o de vapor. Sin embargo, en la práctica de la presente invención, no es esencial que tal corriente de hidrocarburos esté totalmente en una fase gaseosa o de vapor.

15 **[0090]** Al llevar a cabo la etapa de desulfuración, se prefiere actualmente emplear un agente que interfiera con cualquier posible reacción química o física de los compuestos olefinicos o aromáticos en la corriente de hidrocarburos que se está tratando con la composición. Preferiblemente, tal agente es hidrógeno.

20 **[0091]** El flujo de hidrógeno en la zona de desulfuración es generalmente tal que la relación molar de hidrógeno a corriente de hidrocarburos está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3.

25 **[0092]** Si se desea, durante la desulfuración de la gasolina craqueada o el combustible diésel, se pueden usar diluyentes tales como metano, dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno y similares, y combinaciones de los mismos. Por tanto, no es esencial para la práctica de la presente invención que se emplee un hidrógeno de alta pureza para lograr la desulfuración deseada de la corriente de hidrocarburos tal como, pero sin limitación, gasolina craqueada o combustible diésel.

30 **[0093]** Actualmente se prefiere cuando se utiliza un sistema de reactor de lecho fluidizado que use una composición que tenga un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 1000 micrómetros. Preferiblemente, tal composición debería tener un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, y, más preferiblemente, en el intervalo de 30 micrómetros a 400 micrómetros. Cuando se emplea un sistema de reactor de lecho fijo para la práctica de un proceso de desulfuración de la presente invención, la composición generalmente debería tener un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 1/32 pulgada (0,08 cm) a aproximadamente 1/2 pulgada (1,27 cm) de diámetro, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1/32 pulgada (0,08 cm) a aproximadamente 1/4 pulgada (0,635 cm) de diámetro.

40 **[0094]** Actualmente se prefiere usar una composición que tenga un área superficial en el intervalo de aproximadamente 1 metro cuadrado por gramo (m^2/g) a aproximadamente 1000 metros cuadrados por gramo de composición, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 m^2/g a aproximadamente 800 m^2/g .

45 **[0095]** La corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados puede separarse de la composición sulfurada por cualquier procedimiento de separación apropiado conocido en la materia, formando así una corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados separada y una composición sulfurada separada.

50 **[0096]** Son ejemplos de tales medios dispositivos ciclónicos, cámaras de sedimentación, dispositivos de impacto para separar sólidos y gases y similares, y combinaciones de los mismos. La separación puede incluir, pero sin limitación, permitir que la corriente de hidrocarburos fluya fuera de la zona de desulfuración. La gasolina craqueada gaseosa desulfurada al menos parcialmente o el combustible diésel desulfurado al menos parcialmente se pueden recuperar luego y preferiblemente licuarse. La licuación de tales corrientes de hidrocarburos desulfurados se puede lograr de cualquier manera conocida en la materia.

55 **[0097]** La cantidad de azufre en la corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados, después del tratamiento de acuerdo con un proceso de desulfuración de la presente invención, es de menos de aproximadamente 500 ppm de azufre en peso de corriente de hidrocarburos, preferiblemente menos de aproximadamente 150 ppm de azufre en peso de corriente de hidrocarburos, y más preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppm de azufre en peso de corriente de hidrocarburos.

60 **[0098]** Al llevar a cabo el proceso de la presente invención, si se desea, se puede insertar una unidad de extracción antes y/o después de la regeneración de la composición sulfurada. Tal extractor servirá para retirar una parte, preferiblemente todo, de cualquier hidrocarburo de la composición sulfurada. Tal extractor también puede servir para retirar oxígeno y dióxido de azufre del sistema antes de la introducción de la composición regenerada en la zona de reducción. La extracción comprende un conjunto de condiciones que incluye presión total, temperatura y presión parcial del agente de extracción.

65 **[0099]** Preferiblemente, la presión total en el extractor cuando se emplea está en el intervalo de aproximadamente

25 psia a aproximadamente 500 psia ($1,72 \times 10^5$ Pa a $3,48 \times 10^6$ Pa).

[0100] La temperatura para tales extractores puede estar en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 537,8 °C.

[0101] El agente de extracción es una composición que ayuda a retirar los hidrocarburos de la composición sulfurada. Preferiblemente, el agente de extracción es nitrógeno. La composición sulfurada puede tener azufre contenido en la misma (por ejemplo, dentro de los poros de la composición) o sobre la misma (por ejemplo, localizada sobre la superficie de la composición).

[0102] La zona de regeneración emplea un conjunto de condiciones que incluye presión total, temperatura y presión parcial del agente de retirada de azufre. La presión total generalmente está en el intervalo de aproximadamente 25 psia a aproximadamente 50 psia ($1,72 \times 10^5$ Pa a $3,48 \times 10^5$ Pa).

[0103] La presión parcial del agente de retirada de azufre está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1 % a aproximadamente 25 % de la presión total.

[0104] El agente de retirada de azufre es una composición que ayuda a generar compuestos que contienen azufre gaseosos y compuestos que contienen oxígeno, tales como dióxido de azufre, así como a quemar cualquier depósito de hidrocarburos restante que pudiera estar presente. El agente de retirada de azufre preferible adecuado para usar en la zona de regeneración se selecciona de gases que contienen oxígeno tales como, pero sin limitación, aire.

[0105] La temperatura en la zona de regeneración está generalmente en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 815,5 °C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 426,7 °C a aproximadamente 648,9 °C.

[0106] La zona de regeneración puede ser cualquier recipiente en el que pueda tener lugar la desulfuración o regeneración de la composición sulfurada.

[0107] La composición regenerada se reduce luego en una zona de reducción con un agente reductor que es hidrógeno, de modo que al menos una parte del contenido de promotor de la composición se reduce para producir una composición reducida que tiene un contenido de promotor de valencia reducida para permitir la retirada de azufre de la corriente de hidrocarburos según el proceso inventivo divulgado en el presente documento.

[0108] En general, cuando se practica la presente invención, la reducción de la composición desulfurada se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 815,5 °C y a una presión en el intervalo de aproximadamente 15 psia a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa). Tal reducción se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para alcanzar el nivel deseado de reducción de promotor del promotor, que preferiblemente está contenido en la superficie de la composición. Tal reducción generalmente se puede conseguir en un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 horas.

[0109] Después de la reducción de la composición regenerada, al menos una parte de la composición reducida resultante puede devolverse a la zona de desulfuración.

[0110] Al llevar a cabo el proceso de la presente invención, las etapas de desulfuración, regeneración, reducción y opcionalmente extracción antes y/o después de tal regeneración se pueden realizar en una sola zona o recipiente o en múltiples zonas o recipientes.

[0111] Cuando se lleva a cabo el proceso de la presente invención en un sistema reactor de lecho fijo, las etapas de desulfuración, regeneración, reducción, y opcionalmente extracción, antes y/o después de tal regeneración, se logran en una sola zona o recipiente.

[0112] La gasolina craqueada desulfurada puede usarse en la formulación de mezclas de gasolina para proporcionar productos de gasolina adecuados para consumo comercial y también puede usarse cuando se desea una gasolina craqueada que contenga bajos niveles de azufre.

[0113] El combustible diésel desulfurado puede usarse en la formulación de mezclas de combustible diésel para proporcionar productos de combustible diésel.

EJEMPLOS

[0114] Los siguientes ejemplos pretenden ser ilustrativos de la presente invención y enseñar a un experto en la técnica a realizar y usar la invención. Estos ejemplos no pretenden limitar la invención de ninguna manera.

Ejemplo I

Composición A (Control)

5 **[0115]** Esta composición se sintetizó mediante secado por pulverización de una suspensión de perlita, óxido de cinc y alúmina. Después de que la suspensión se secase a 100 °C y se calcinara a 400 °C en un horno de mufla de temperatura programada, se impregnó luego con una solución acuosa caliente de nitrato de níquel usando boquillas ultrasónicas. Esta composición impregnada se secó una vez más a 100 °C y se calcinó a 635 °C. La composición A tenía un 17 por ciento en peso de contenido de níquel.

Composición B (inventiva)

10 **[0116]** Esta composición también se preparó usando la misma base (perlita triturada expandida, óxido de cinc, alúmina) que se usó para preparar la Composición A. Este material de base también se impregnó con una solución de nitrato de níquel. Inmediatamente después de esta impregnación, la base se puso en contacto con ácido cítrico usando un procedimiento de impregnación por goteo. La composición se secó luego a 100 °C y se calcinó a 400 °C. La
15 composición se impregnó luego con una solución de nitrato de níquel por segunda vez, y luego se secó a 100 °C y se calcinó a 400 °C una vez más. La composición B tenía un contenido de níquel de 16,7 por ciento en peso.

Composiciones C y D (ambas inventivas)

20 **[0117]** Las composiciones C y D se prepararon de la misma manera que la composición B, excepto porque se usaron ácido tartárico y una combinación de ácido cítrico/tartárico con una relación molar de 50/50 para la composición C y la composición D, respectivamente. La composición C tenía un contenido de níquel de 17,5 por ciento en peso y la
25 composición D tenía un contenido de níquel de 17,7 por ciento en peso.

Ejemplo II

[0118] En cada una de las cuatro composiciones preparadas en el Ejemplo I, se comprobó la actividad de desulfuración.

30 **[0119]** Durante cada ciclo de reacción, las composiciones se evaluaron en un reactor de lecho burbujeante a presión atmosférica. La temperatura era de 398,9 °C, la velocidad espacial horaria en peso era de 1 h⁻¹ y la relación de H₂/hidrocarburo era de 5. Se bombeó una alimentación diesel modelo al reactor. Se hace referencia a tales condiciones en adelante como "condiciones reductoras".

35 **[0120]** La alimentación diésel modelo constaba de una matriz de dodecano, tetrahidronaftaleno/dietilbenceno (20 por ciento en peso), 2-metilquinolina (~75 ppm) y 4,6-dimetildibenzotiofeno, que es el compuesto de azufre más difícil de retirar debido al impedimento estérico (~135 ppm).

40 **[0121]** Antes de que se iniciara el primer ciclo, la composición se redujo con hidrógeno que fluía a una tasa de 300 sccm a una temperatura de 398,9 °C durante un período de una hora. Se hace referencia a tales condiciones en adelante como "condiciones reductoras". Cada ciclo de reacción consistía en un período de cuatro horas en el que se midió el azufre del producto (ppm) después de una, dos, tres y cuatro horas de exposición a la alimentación.

45 **[0122]** Después de completar el ciclo de reacción, la composición se lavó con nitrógeno a 180 sccm a 398,9 °C durante quince minutos. La temperatura se elevó luego a 537,8 °C, donde la composición se regeneró bajo una mezcla de aire a 120 sccm y nitrógeno a 180 sccm durante dos horas. La temperatura se redujo luego a 398,9 °C y la muestra se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. Se hace referencia a tales condiciones en adelante como "condiciones de regeneración". El ciclo 2 comenzó, como el ciclo 1, bajo condiciones reductoras; es decir, tratando el sorbente en
50 hidrógeno a un caudal de 300 sccm durante una hora a 398,9 °C.

[0123] Las comparaciones de las composiciones A, B, C y D se muestran en la Figura 1.

[0124] Como es evidente en la Figura 1, las composiciones que se trataron con ácidos orgánicos (B, C y D) retiran
55 más compuestos de azufre que la Composición A no tratada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una composición que comprende:

- 5 (a) mezclar: 1) un líquido, 2) un compuesto que contiene cinc, 3) un material que contiene sílice y 4) alúmina para formar una mezcla de los mismos, en la que el líquido es un disolvente capaz de dispersar un compuesto que contiene cinc, un compuesto que contiene sílice y alúmina, y en la que dicha mezcla está en forma de una de mezcla húmeda, masa, pasta o suspensión;
- 10 (b) secar dicha mezcla para formar una primera mezcla secada;
- (c) calcinar dicha primera mezcla secada para formar una primera mezcla calcinada;
- 15 (d) incorporar un promotor en o sobre dicha primera mezcla calcinada para formar una mezcla promovida, en la que dicho promotor comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, hierro, manganeso, cobre, cinc, molibdeno, tungsteno, plata, estaño, antimonio, vanadio, oro, platino, rutenio, iridio, cromo, paladio, titanio, circonio, rodio, renio y combinaciones de dos cualesquiera o más de los mismos;
- 20 (e) poner en contacto dicha mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una mezcla en contacto;
- (f) secar dicha mezcla en contacto para formar una segunda mezcla secada;
- 25 (g) calcinar dicha segunda mezcla secada para formar una segunda mezcla calcinada;
- (h) reducir dicha segunda mezcla calcinada con un agente reductor que es hidrógeno a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 815,5 °C y a una presión en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa) y durante un tiempo suficiente para permitir la formación de un promotor de valencia reducida, para producir una composición que
- 30 tenga un contenido de promotor de valencia reducida en la misma, y
- (i) recuperar dicha composición;

35 en la que la composición es un material particulado en forma de uno de gránulos, extruidos, comprimidos, esferas, bolitas o microsferas.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además después de la etapa (g):

- 40 (g1) incorporar un promotor en o sobre dicha segunda mezcla calcinada para formar una segunda mezcla promovida;
- (g2) poner en contacto dicha segunda mezcla promovida con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico y combinaciones de los mismos, para formar una segunda mezcla en contacto;
- 45 (g3) secar dicha segunda mezcla en contacto para formar una tercera mezcla secada;
- (g4) calcinar dicha tercera mezcla secada para formar una tercera mezcla calcinada; y en la etapa (h) reducir dicha tercera mezcla calcinada, en lugar de dicha segunda mezcla calcinada, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 815,5 °C y a una presión en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 1500 psia y durante un tiempo suficiente para permitir la formación de un promotor de valencia reducida.
- 50

55 **3.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha segunda mezcla calcinada y dicha tercera mezcla calcinada, respectivamente, se reducen en la etapa (h) de tal manera que dicha composición efectuará la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos cuando tal corriente se ponga en contacto con la misma bajo condiciones de desulfuración.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho promotor está compuesto de níquel.

60 **5.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho material que contiene sílice está en forma de perlita expandida triturada.

65 **6.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de la etapa (a) se particula antes de dicha incorporación de un promotor en la etapa (d), en particular en el que dicha mezcla de la etapa (a) se particula en forma de uno de gránulos, extruidos, comprimidos, esferas, bolitas o microsferas antes de dicha incorporación de un promotor en la etapa (d).

- 5 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha primera mezcla en contacto de la etapa (e) se particula antes de dicho secado en la etapa (f), en particular en el que dicha primera mezcla en contacto de la etapa (e) se particula en forma de uno de gránulos, extruidos, comprimidos, esferas, bolitas o microesferas antes de dicho secado en la etapa (f).
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha mezcla de la etapa (e) se particula por secado por pulverización en la etapa (f) para formar dicha segunda mezcla secada.
- 10 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla y dicha mezcla en contacto se secan en las etapas (b) y (f), respectivamente, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 65,5 °C a aproximadamente 232,2 °C, o en el que dicha primera mezcla secada y dicha segunda mezcla secada se calcinan en las etapas (c) y (g), respectivamente, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 204,4 °C a aproximadamente 815,5 °C.
- 15 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha mezcla, dicha primera mezcla en contacto y dicha segunda mezcla en contacto se secan en las etapas (b), (f) y (g3), respectivamente, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 65,5 °C a aproximadamente 232,2 °C; o en el que dicha primera mezcla secada, dicha segunda mezcla secada y dicha tercera mezcla secada se calcinan en las etapas (c), (g) y (g4), respectivamente, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 204,4 °C a aproximadamente 815,5 °C.
- 20 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la relación de dicho ácido a dicho promotor está en el intervalo de aproximadamente 0,05:1 a aproximadamente 3:1, en particular en el intervalo de aproximadamente 0,15:1 a aproximadamente 2:1, preferiblemente en el intervalo de 0,25:1 a 1,25:1.
- 25 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho ácido es ácido cítrico o ácido tartárico.
- 30 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho ácido es una combinación de ácido cítrico y ácido tartárico, en particular en el que la fracción molar de dicha combinación está en el intervalo de aproximadamente 0,1 moles de ácido cítrico y 0,9 moles de ácido tartárico a aproximadamente 0,9 moles de ácido cítrico y 0,1 moles de ácido tartárico, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 moles de ácido cítrico y 0,8 moles de ácido tartárico a aproximadamente 0,8 moles de ácido cítrico y 0,2 moles de ácido tartárico, más preferiblemente en el intervalo de 0,3 moles de ácido cítrico y 0,7 moles de ácido tartárico a 0,7 moles de ácido cítrico y 0,3 moles de ácido tartárico.
- 35 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que durante dicha calcinación de la etapa (c) al menos una parte de dicha alúmina se convierte en aluminato.
- 40 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que durante dicha calcinación de las etapas (c), (g) y (g4) al menos una parte de dicha alúmina se convierte en aluminato.
- 45 16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las etapas de dicha incorporación de la etapa (d) y dicha puesta en contacto de la etapa (e) se realizan simultáneamente.
- 50 17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las etapas de dicha incorporación de la etapa (d) y dicha puesta en contacto de la etapa (e) se realizan simultáneamente y las etapas de dicha incorporación de la etapa (g1) y dicha puesta en contacto de la etapa (g2) se realizan simultáneamente.
- 55 18. Un proceso para la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos que comprende:
- (a) producir una composición por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 y poner en contacto dicha corriente de hidrocarburos con la composición producida en una zona de desulfuración bajo condiciones tales que se forme una corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados y una composición sulfurada;
- (b) separar dicha corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados de dicha composición sulfurada, formando así una corriente de hidrocarburos al menos parcialmente desulfurados separada y una composición sulfurada separada;
- (c) regenerar al menos una parte de dicha composición sulfurada separada en una zona de regeneración para retirar al menos una parte del azufre absorbido en la misma y/o sobre la misma, formando así una composición regenerada;
- (d) reducir dicha composición regenerada con hidrógeno en una zona de reducción que se mantiene a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 815,5 °C y a una presión en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa) y durante un
- 60
- 65

período de tiempo suficiente para efectuar al menos una reducción parcial de la valencia del contenido de promotor de dicha composición regenerada, para proporcionar una composición reducida que tenga un contenido de promotor de valencia reducida en la misma que efectuará la retirada de azufre de una corriente de hidrocarburos cuando se ponga en contacto con la misma; y posteriormente

- 5
- (e) devolver al menos una parte de dicha composición reducida a dicha zona de desulfuración.
- 10
- 19.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha corriente de hidrocarburos comprende un combustible seleccionado del grupo que consiste en gasolina craqueada, combustible diésel y combinaciones de los mismos.
- 15
- 20.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha desulfuración en la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a aproximadamente 537,8 °C y una presión en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa) durante un tiempo suficiente para efectuar la retirada de azufre de dicha corriente.
- 20
- 21.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha regeneración en la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 37,8 °C a 815,5 °C y una presión en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1500 psia ($1,034 \times 10^5$ Pa a $1,034 \times 10^7$ Pa) durante un tiempo suficiente para efectuar la retirada de al menos una parte del azufre de dicha composición sulfurada separada; o en el que se emplea aire en la etapa (c) como agente de regeneración en dicha zona de regeneración.
- 25
- 22.** Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dicha composición sulfurada separada de la etapa (b) se extrae antes de la introducción en dicha zona de regeneración en la etapa (c); o en el que dicha composición regenerada de la etapa (c) se extrae antes de la introducción en dicha zona de reducción en la etapa (d).

Comparación de actividades entre las composiciones A, B, C y D para el segundo ciclo

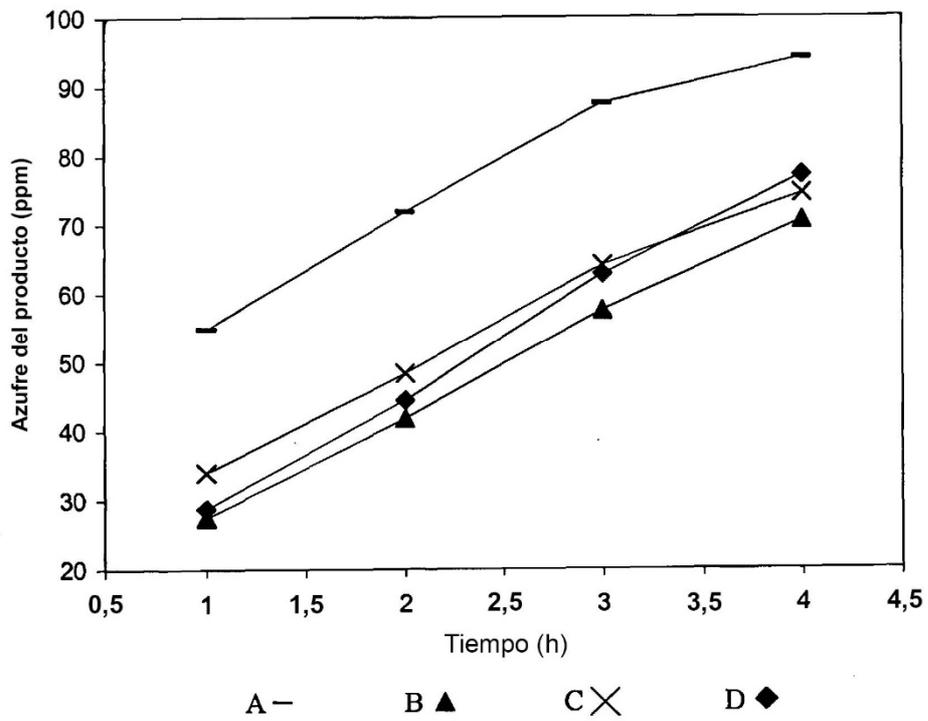


FIG. 1