

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 900**

51 Int. Cl.:  
**C10G 25/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02728631 .9**  
96 Fecha de presentación: **28.03.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1401989**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACIÓN DEL AZUFRE DE LÍQUIDOS COMPUESTOS DE HIDROCARBUROS.**

30 Prioridad:  
**13.04.2001 US 833602**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.12.2011**

73 Titular/es:  
**W.R. GRACE & CO.-CONN.  
WASHINGTON RESEARCH CENTER, 7500  
GRACE DRIVE  
COLUMBIA, MD 21044-4098, US**

72 Inventor/es:  
**SCHMIDT, Stephen, R.;  
WORMSBECHER, Richard, F. y  
HARDING, Robert, H.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

**ES 2 369 900 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la eliminación del azufre de líquidos compuestos de hidrocarburos

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado capaz de proporcionar corrientes de productos de fracciones ligeras y pesadas de gasolina, las cuales están substancialmente libres de compuestos que contienen azufre.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El cracking catalítico es un procedimiento de refinado del petróleo, el cual se aplica comercialmente a muy gran escala. La mayoría de consorcios de mezcla de gasolinas refinadas en los Estados Unidos trabajan empleando un procedimiento de cracking catalítico fluidizado (FCC). En dicho procedimiento las materias primas de hidrocarburos pesados son convertidas en productos ligeros mediante reacciones que tiene lugar a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador, teniendo lugar la mayor parte de las mismas, en fase vapor. La materia prima es convertida de esta forma en gasolina, destilados, y otras corrientes líquidas de productos de fracción, así como también productos de cracking gaseosos más ligeros que tienen cuatro o menos átomos de carbono por molécula. Los tres pasos característicos de un procedimiento de cracking catalítico comprenden: un paso de cracking en el cual la corriente de alimentación de hidrocarburo pesado se convierte en productos más ligeros, un paso de separación del material catalizador para eliminar los hidrocarburos adsorbidos del material catalizador, y un paso de regeneración para quemar las formaciones de coque del material catalizador, el cual a continuación se recircula y se reutiliza en el paso de cracking.

25

Las materias primas del petróleo contienen normalmente compuestos orgánicos sulfurados, como por ejemplo los mercaptanos, los sulfuros y los tiofenos. Los productos resultantes del procedimiento de cracking tienden correspondientemente a contener impurezas de azufre incluso aunque aproximadamente la mitad de los compuestos de azufre se conviertan en sulfuro de hidrógeno durante el proceso de cracking, principalmente mediante la descomposición catalítica de los compuestos de azufre no tiofénicos. Se ha descubierto que los compuestos que contienen azufre tiofénico y otros azufres orgánicos son muy difíciles de eliminar. La distribución específica de azufre en los productos de cracking depende de un número de factores incluyendo la alimentación del producto, el tipo de catalizador, los aditivos presentes, las condiciones de la conversión y otras condiciones de la operación, pero en cualquier caso, una cierta proporción del azufre tiene tendencia a entrar en las fracciones de gasolina ligera o gasolina pesada, y pasa dentro del conjunto del producto. Aunque la materia prima del petróleo contiene normalmente una gran variedad de contaminantes derivados del azufre, uno de los principales problemas es la presencia de tiofenos sin substituir y substituidos con hidrocarbilo, y sus derivados, como por ejemplo el tiofeno, el metiltiofeno, el etiltiofeno, el propiltiofeno, el benzotiofeno, y el tetrahidrotiofeno así como los tiofenoles en las corrientes de producto de fracciones de gasolina pesada y ligera del procedimiento de refinado (por ejemplo el procedimiento catalizador de cracking fluido). Estos compuestos tienen generalmente puntos de ebullición que están dentro del margen de las fracciones de gasolinas ligeras y pesadas y, así, se convierten en concentrados en estas corrientes de producto.

30

35

40

45

50

En respuesta a los problemas acerca de la emisión de óxidos de azufre y otros compuestos de azufre al interior de la atmósfera, a consecuencia de la combustión, varias agencias gubernamentales han promulgado ciertas regulaciones sobre la cantidad de azufre contenido en estos productos de refinado del petróleo. Por ejemplo, el gobierno de los Estados Unidos ha emitido las regulaciones reformuladas de la gasolina (RFG), así como también rectificaciones a la "Clean Air Act" ("Ley del aire limpio"). Además, el departamento de investigaciones del aire de California, ha puesto un límite a la concentración de azufre en la gasolina en aproximadamente 40 partes por millón (ppm). Dado que los niveles corrientes de azufre en la gasolina son de aproximadamente 385 ppm, estos nuevos límites más pequeños requieren fuentes significativas en la mayoría de refinerías de petróleo para satisfacer el nuevo nivel.

55

Han sido desarrollados varios métodos para eliminar el azufre de la gasolina. Uno de ellos ha sido la eliminación de los compuestos que contienen azufre a partir de la materia prima, tratando con hidrógeno el stock antes del cracking. A la vez que es altamente efectivo, este método tiende a ser caro en términos de los costes del capital del equipo necesario, así como también de los costes operacionales, dado que se consumen grandes cantidades de hidrógeno.

60

Desde el punto de vista económico, sería deseable lograr la eliminación del azufre tiofénico en el propio procedimiento de cracking dado que esto eliminaría el azufre de los principales componentes del conjunto de la mezcla de gasolinas sin un tratamiento adicional. Varios materiales catalíticos han sido desarrollados para la eliminación del azufre durante el ciclo del proceso del FCC. Por ejemplo, un catalizador FCC impregnado con vanadio metal y níquel metal, se ha demostrado que reduce el nivel de azufre del producto. Véase Myrstad et al., Effect of Nickel and Vanadium on Sulfur Reduction of FCC Naphta ("Efecto del níquel y vanadio sobre la reducción del azufre de la nafta FCC"), Applied Catalyst A: General 192 (2000) páginas 299 - 305. Esta referencia demostró también que un aditivo de reducción del azufre basado en una alúmina impregnada de zinc era efectiva para reducir

65

el azufre del producto, en productos de FCC. Sin embargo, cuando estos materiales se mezclaron con un catalizador FCC impregnado con un metal, el efecto de reducción del azufre disminuyó y resultó económicamente ineficaz.

Otros desarrollos para la reducción del azufre del producto se han centrado en la eliminación del azufre a partir de los gases de chimenea del regenerador. Un primer método desarrollado por Chevron empleaba compuestos de alúmina como aditivos para el stock del catalizador de cracking para adsorber los óxidos de azufre en el regenerador del FCC; los compuestos de azufre adsorbidos que entraron en el procedimiento en la alimentación del producto, eran liberados como sulfuro de hidrógeno durante la parte donde tenía lugar el cracking del ciclo, y pasaban a la sección de la unidad de recuperación del producto, en donde se eliminaban. Véase Krishna et al., Additives Improved FCC Process, Hydrocarbon Processing ("Proceso del FCC perfeccionado con aditivos, noviembre 1991, páginas 59-66. Aunque el azufre se eliminaba de los gases de chimenea del regenerador, los niveles de azufre del producto no resultaban afectados en todo caso en gran manera.

Como tecnología alternativa para la eliminación de óxidos de azufre de los gases de chimenea del regenerador, existe el empleo de espinelas de magnesio-aluminio como aditivos al stock del catalizador circulante en la unidad de FCC. Como ejemplo de patentes que describen este tipo de aditivos para la eliminación del azufre, se incluyen las patentes U.S. n<sup>os</sup> 4. 963. 520, 4. 957. 892; 4. 957. 718; 4. 790.982, y otras. De nuevo sin embargo, los niveles de azufre del producto no se reducen de manera importante.

Una composición de catalizadores para reducir los niveles de azufre en los productos del cracking líquido ha sido descrita en Wormsbecher and Kim en la patente U.S. 5. 376. 608 y la 5. 525. 210. La composición propone la adición de un aditivo catalítico de cracking, un compuesto de un ácido Lewis soportado por alúmina con tamices convencionales moleculares de zeolita. Aunque este sistema tiene la ventaja de producir una reducción de azufre en el proceso de cracking, esta composición no ha logrado un éxito comercial significativo. Se ha descubierto que las composiciones propuestas por Wormsbecher et al., no proporcionan una reducción significativa de los niveles de tiofenos y sus derivados, incluso cuando se incluyen altos niveles de ácido Lewis soportado por alúmina en la composición. El empleo de aditivos en un tanto por ciento mayor de aproximadamente un 10% en peso de aditivos en su composición, no proporciona un beneficio igual al coste del aditivo.

La posibilidad de adsorber los tiofenos directamente de la gasolina ha sido explorada brevemente en la literatura científica. A.B. Salem en Ind. Eng. Chem. Res., 33 página 336 (1964) y García et al., en J. Phys. Chem. 96, página 2669 (1991) han demostrado que ciertos materiales de zeolitas pueden emplearse para adsorber los tiofenos de la gasolina libre de olefinas. Las zeolitas intercambiadas, como por ejemplo las zeolitas Y intercambiadas con Ag, y las zeolitas Y intercambiadas con Cu se ha demostrado que adsorben azufre de la gasolina estándar (véase la patente U.S. 4. 188. 285 y la EP 0. 275. 855). Sin embargo, en cada caso, la capacidad de absorción del material adsorbente es insuficiente para la aplicación comercial.

Se reconoce también que los fueles crudos, como por ejemplo la gasolina, los fueles diesel y similares, pueden no ser útiles como fuente de combustible para una central eléctrica movida por un generador de combustible, debido a la presencia de compuestos orgánicos de azufre en la fuente de combustible. La generación de hidrógeno en presencia de azufre y compuestos de azufre da por resultado un efecto venenoso para todos los catalizadores empleados en un sistema que genere una hidrogenación, incluyendo los catalizadores del ánodo de la célula de combustible. Los sistemas convencionales de procesado de combustible empleados en centrales eléctricas de células de combustible incluyen un reformador térmico de vapor, como por ejemplo el descrito en la patente U.S. 5. 516. 334. En dicho sistema, el azufre se elimina del combustible mediante técnicas convencionales de hidrodesulfuración. El sulfuro de hidrógeno resultante se elimina a continuación empleando un lecho de óxido de cinc. Mientras este sistema es satisfactorio cuando se emplea en combinación con grandes aplicaciones estacionarias, este mismo sistema no sirve para aplicaciones de transporte móviles, debido al coste del tamaño del sistema y de la complejidad del mismo. Sería muy deseable disponer de unos medios con un coste eficaz para la eliminación del azufre de los combustibles de hidrocarburos de forma que pudieran emplearse en aplicaciones con células de combustible.

La patente US 2951034 se refiere a la separación de compuestos de azufre a partir del petróleo y más particularmente al empleo de un material adsorbente especial con el fin de llevar a cabo dicha separación.

Sería deseable disponer de un procedimiento económico y eficaz que fuera capaz de eliminar los materiales que contienen azufre, como por ejemplo los tiofenos, directamente a partir de las corrientes del producto de gasolina obtenido en los procesos de cracking.

Sería también deseable disponer de un procedimiento económico y efectivo, que adsorbiera selectivamente los materiales que contienen azufre, contenidos en una corriente del producto de gasolina y con el cual el adsorbente pudiera ser fácilmente desabsorbido del material de azufre y reciclado para eliminar posteriormente el material de azufre del producto adicional de gasolina.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la desulfurización de composiciones de hidrocarburos, por contacto del líquido compuesto de hidrocarburos conteniendo azufre, como por ejemplo una corriente líquida de producto de petróleo de un proceso de refino, con composiciones catalizadoras de níquel Raney®, útiles en reactores de lecho compacto, y separando el líquido compuesto de hidrocarburos desulfurizados del material de níquel Raney. El procedimiento proporciona además la eliminación de especies de azufre a partir del níquel Raney y reutilizando el catalizador regenerado para tratar más líquido adicional del hidrocarburo conteniendo azufre.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El presente procedimiento proporciona un método efectivo y económico de eliminación de especies de azufre a partir de líquidos de hidrocarburos, especialmente fracciones de gasolina ligera y pesada, obtenidas del cracking del petróleo de alimentación de hidrocarburos pesados. El presente procedimiento comprende la puesta en contacto del producto líquido compuesto de hidrocarburos conteniendo azufre, con un lecho de material catalizador fijo en níquel-alúmina poroso o níquel-aluminio, el cual está contenido en un reactor de lecho fijo y la recuperación del líquido compuesto de hidrocarburos desulfurizados resultante. Las especies de azufre del lecho de catalizador fijo conteniendo azufre pueden eliminarse fácilmente mediante la presente invención para proporcionar un catalizador poroso regenerado. Este catalizador puede emplearse de nuevo para la eliminación de especies de azufre a partir del líquido compuesto de hidrocarburos adicional. De esta forma la presente invención proporciona un procedimiento que puede producir eficaz y económicamente un producto de hidrocarburos libre de azufre.

Los términos "reactor de lecho fijo" o "reactor de lecho compacto", como se emplean intercambiamente en la presente y en las reivindicaciones anexas a la presente, se refieren a cualquier reactor en el cual el catalizador está en una forma densamente cargado o substancialmente estacionario. Por ejemplo, el reactor puede tener una columna rellena o una forma de lecho en ebullición. Los términos "catalizador de lecho fijo" o "catalizador de lecho compacto" se refieren intercambiamente a composiciones de catalizadores de utilidad en estos reactores.

El procedimiento y el sistema de la presente invención están particularmente adaptados al tratamiento de corrientes de productos de hidrocarburos a partir de procedimientos de cracking catalítico. Sin embargo, debe comprenderse que el ámbito de la presente invención no está limitado a líquidos de hidrocarburos obtenidos a partir de dichos procedimientos.

El procedimiento y el sistema de la presente invención es también de utilidad en el tratamiento de corrientes de producto de hidrocarburos contemplados para emplear en aplicaciones de células de combustible.

La presente invención proporciona de esta forma un procedimiento para la desulfurización de un líquido compuesto de hidrocarburos, el cual comprende:

(a) contacto del líquido compuesto de hidrocarburos que contiene una carga de azufre, con una composición catalítica del lecho compacto compuesto de una aleación metálica de níquel en forma de esponja para producir un líquido compuesto de hidrocarburos con un reducido contenido de azufre;

(b) separación y recuperación del líquido compuesto de hidrocarburos con un reducido

contenido de azufre;

(c) regeneración de la composición del catalizador de lecho compacto para eliminar el azufre contenido en el mismo;

(d) contacto de la composición del catalizador de lecho compacto regenerado del paso c), solo o con una composición adicional del catalizador de lecho compacto, con un líquido compuesto de hidrocarburos adicional con una carga de azufre para eliminar el azufre del mismo; y

(c) repitiendo cíclicamente los pasos b), c) y d);

en donde en el paso (c), la composición del catalizador se regenera tratándola con una solución acuosa de un oxidante seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, un hipoclorito metálico alcalino, un nitrato de metal alcalino o un nitrito de metal alcalino, un peroxiácido orgánico o mezclas de los mismos, y a continuación tratando dicha composición del catalizador con hidrógeno a temperatura elevada desde 100 °C hasta 500 °C.

El cracking catalítico es un procedimiento de refino del petróleo, en el cual los hidrocarburos pesados alimentados se convierten en productos ligeros mediante reacciones que tienen lugar a elevadas temperaturas en presencia de un catalizador. La mayor parte de estas conversiones tienen lugar en fase vapor. La materia prima se convierte en gasolina, destilados, y otros productos líquidos así como también productos gaseosos más ligeros que tienen de uno a cuatro átomos de carbono por molécula. Este procedimiento de refino del petróleo se admite normalmente como que está compuesto de tres pasos que comprenden el paso de cracking en el cual los hidrocarburos del petróleo se convierten en productos destilados más ligeros comercialmente deseables, un paso de separación para separar el hidrocarburo adsorbido sobre el catalizador y un paso de regeneración para quemar el coque que se ha acumulado sobre el catalizador durante el cracking.

## ES 2 369 900 T3

Los productos destilados adecuados para el procesado de acuerdo con la presente invención son típicamente productos ligeros compuestos de componentes de hidrocarburos en los cuales aproximadamente un 10 por ciento en volumen tienen unos puntos de ebullición en el margen desde (80° hasta 180 °F), 27° hasta 83 °C, y el resto con unos puntos de ebullición dentro del margen desde (180° hasta 500 °F), 83° hasta 260 °C. Productos destilados

- 5 adecuados pueden ser también productos de aceite del ciclo ligeros y/o productos de gasolina que tienen aproximadamente un 10 por ciento en volumen con puntos de ebullición desde (300 °F), 149 °C hasta (500 °F), 260 °C, con el resto del 90 por ciento en volumen con unos puntos de ebullición en el margen desde (500 °F), 220 °C, hasta no más de (750° C.), 399 °C.
- 10 Destilados típicos que pueden someterse al procedimiento de desulfuración de la presente invención, descrito más adelante, pueden tener las siguientes características:

	Aceites de ciclo, ligeros	Gasolinas
Densidad A.P.I.	16 – 30	40 – 70
Ratio atómico H/C	1,4 - 1,9	
Nitrógeno, % en peso	0,01 - 0,1	
Azufre, % en peso	0,2 - 1,2	0,05 - 1,2
Aromáticos	35 - 40	15 – 30
Olefínicos	1 - 4	20 – 35
Saturados	Resto	Resto
P.e. de la destilación inicial	(310-430°F)154-221°C	(80°F) 27° C
10%	(390-495°F)199-257°C	(90°-210°F)32°-99°C
50%	(510-575°F)266-302°C	(250°-300° F) 121°-149° C
90%	(625-690°F)329-366°C	(350° 400° F)176°-205C
Punto final	(700-780°F)371-416°C	(400°-450° F) 205°-232°C

- 15 La mezcla de hidrocarburos destilados contiene normalmente diferentes especies de azufre que requieren ser separadas para proporcionar un producto resultante que tenga un contenido reducido de azufre, que produzca un producto aceptable desde el punto de vista medioambiental. La corriente de producto puede ser un producto de un proceso de tratamiento con hidrógeno (hidrogenolisis y producto tratado) o de un proceso de absorción (tratamiento).

- 20 Los términos "azufre" y "especies de azufre" como se emplean en la presente y en las reivindicaciones del apéndice se refieren a azufre elemental y a compuestos orgánicos de azufre que incluyen los sulfuros, como por ejemplo un sulfuro de 3 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo, el sulfuro de propilo, el sulfuro de butilo, el sulfuro de pentilo, el sulfuro de hexilo y similares; disulfuros, como por ejemplo un disulfuro de 2 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo, el disulfuro de etilo, el disulfuro de propilo, el disulfuro de butilo y similares; mercaptanos, como por ejemplo los alcanotioles de 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo el metanotiol, el etanotiol, el propanotiol y similares;
- 25 tiofenos como por ejemplo el metiltiofeno, el etiltiofeno, el propiltiofeno, el dihidrotiofeno y similares; los benzotiofenos como por ejemplo el benzotiofeno alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo, el metilbenzotiofeno, el dimetilbenzotiofeno y similares; los dibenzotiofenos; mezclas de dichos compuestos de azufre orgánico, y similares, los cuales están contenidos en un líquido compuesto de hidrocarburos.

- 30 La presente invención se refiere al contacto de un destilado de hidrocarburos cargado de azufre con un catalizador de una aleación metálica de níquel en forma de esponja (llamado también en la presente como un "catalizador de níquel Raney"). El destilado y el níquel Raney pueden ponerse en contacto pasando el destilado a través de un lecho compacto (por ejemplo un lecho fijo o un lecho fluidizado) del presente catalizador. Los materiales contactan a presión ambiente, la cual es normalmente desde la presión atmosférica hasta una presión ligeramente elevada (por
- 35 ejemplo hasta 5 atmósferas). Los materiales contactan a temperaturas que oscilan desde 15 hasta 150 °C, como por ejemplo, desde 15 °C hasta 70 °C.

- "El Ni Raney" como se emplea en la presente y en las reivindicaciones del apéndice, se refiere a un material a base de una aleación catalítica porosa de níquel y aluminio que puede contener además pequeñas cantidades de otros metales. El catalizador poroso se obtiene mediante la formación en primer lugar de una aleación precursora de
- 40 níquel y aluminio (opcionalmente conteniendo pequeñas cantidades de hasta 10 por ciento en peso de otros metales, como por ejemplo Cr, Mo, Fe, Cu, Co, Zn y similares), en la cual el níquel está presente desde un 35 hasta un 60% en peso, siendo el resto primordialmente aluminio; sometiendo la aleación obtenida a la acción de una

solución acuosa alcalina (por ejemplo hidróxido de sodio) para la extracción del metal aluminio de la aleación. Cuando el material poroso resultante es de granos gruesos, del tipo de lecho fijo (diámetro de la sección transversal de 2 a 6 mm), el aluminio se extrae sólo parcialmente para retener desde un 60 hasta un 40, de preferencia desde un 55 hasta un 45 por ciento en peso de Ni y desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso de Al. El tipo del lecho fijo de grano fino (diámetro de la sección transversal de 0,1 a 2 mm) tiene normalmente desde un 60 hasta un 95 por ciento en peso de Ni y desde un 5 hasta un 40 por ciento en peso de Al. Como se ha mencionado más arriba, pequeñas cantidades del catalizador poroso resultante pueden estar compuestas de cobre, hierro, cobalto, zinc, cromo, molibdeno y similares o mezclas de los mismos, así como también oxígeno químicamente unido en las especies resultantes.

El material de Ni Raney puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento descrito en las patentes U.S. 1. 628. 190, 1. 915. 473; 2. 139. 602; 2. 461. 396; y 2. 977. 327. Los productos comerciales de este material pueden adquirirse en la firma W. R. Grace & Co. bajo el nombre registrado de RANEY®.

El material del catalizador puede ser (a) un granulado; (b) un material unido a un polímero que no está sometido a la calcinación; o (c) un producto calcinado. En aquellos casos en los que el catalizador es un material tipo (b) ó tipo (c), el catalizador está formado por partículas de Ni Raney, que tienen un tamaño de partícula en el margen de minus 50 mallas (pantallas U.S. Standard) ó menos, como por ejemplo minus 100 mallas o con más preferencia minus 200 mallas. El término "minus" cuando se emplea juntamente con el tamaño de la malla, se refiere al material que pasa a través de la pantalla de malla en cuestión (pantallas U.S. Standard). Los catalizadores de Ni Raney pueden estar formados mediante métodos convencionales, como por ejemplo aquellos que se describen en las patentes U.S. 4. 826. 799 y 4. 895. 994. Por ejemplo, el catalizador implicado en contactar con un lecho fijo o un lecho móvil del catalizador de lecho compacto con el líquido de hidrocarburos cargado de azufre, puede estar formado por:

En primer lugar, mezclando partículas de minus 50 mallas, o menos, de una aleación de níquel y aluminio con un polímero único de peso molecular alto, o además con un plastificante para el polímero, como por ejemplo aceite mineral. Adicionalmente, pueden añadirse a la mezcla, pequeñas cantidades (hasta un 10% en peso) de otros ingredientes como por ejemplo cargas inertes, estabilizadores, etc.

La mezcla se conforma en un material con forma, típicamente mediante extrusión y cortado o mediante moldeo en forma de bolitas.

El material conformado se somete a continuación a una extracción u otro paso de proceso, para eliminar todo o por lo menos la mayor parte de plastificante del material conformado.

El material conformado puede tratarse a continuación de manera que se forme el catalizador del lecho fijo activo. Por ejemplo, el material conformado puede ser tratado con un álcali (por ejemplo, hidróxido de sodio) para eliminar el aluminio metal mediante una técnica Raney convencional. De esta forma el material resultante es un Ni Raney con una forma determinada unida a un polímero.

Alternativamente, el material del catalizador de lecho fijo formado puede ser calcinado y a continuación sometido a una solución de álcali para eliminar la mayor parte del aluminio a partir de la aleación inicial. El Ni Raney resultante de textura porosa, estará sustancialmente libre de polímero y plastificante.

El catalizador de lecho fijo anterior puede, como se ha mencionado más arriba, estar formado de un polímero solo, o adicionalmente con un plastificante para el polímero.

En el caso de que el material se someta a la calcinación, la lixiviación con álcali del aluminio a partir del precursor del catalizador de lecho fijo calcinado puede proporcionar un catalizador de lecho fijo de Ni Raney, como por ejemplo el que se muestra en la tabla más adelante. El oxígeno puede estar presente unido con el aluminio (en forma de alúmina) y, adicionalmente, pequeñas cantidades de oxígeno pueden estar químicamente unidas a ciertos otros metales que están presentes. Esto explica las diferencias de contenido de las composiciones cuando están formadas a base solamente de un metal frente a las que están formadas a base de una composición total. La retención de un alto contenido de aluminio como metal o alúmina proporciona un catalizador de lecho fijo de alta resistencia adecuado para el procesado cíclico, requerido por la presente invención y descrito en la presente más adelante.

Las composiciones generalizadas formadas por varios procedimientos de extrusión o formación de pequeñas bolitas están mostradas en la tabla a continuación:

Componentes	% basado sobre el metal	% basado sobre el metal	Composición total	Composición total
	Unido a polímero	Calcinado	Unido a polímero	Calcinado
Al	5 – 40	17 - 32	4- 36	15 - 25
Ni	60 – 95	68 - 83	48 - 85	50 - 70
Polímero			10 - 20	
Oxígeno				18 – 30
* el contenido de oxígeno está unido al aluminio y/o a otros metales presentes.				

Los polímeros adecuados para formar catalizadores de lecho fijo empleados en la presente invención incluyen materiales que son fluidos en alguna etapa de su procesamiento. Termoplásticos adecuados para llevar a cabo esta invención incluyen: el cloruro de polivinilo sin plastificar, el copolímero cloruro de polivinilo-propileno, los copolímeros cloruro de polivinilo-etileno, los copolímeros de cloruro de polivinilideno, el poliestireno, el estireno de impacto, la resina ABS, los copolímeros en bloque de estireno butadieno, el polietileno de baja densidad (0,91 sp. gr.) a alta densidad (0,97 sp. gr.), los copolímeros de polietileno con propileno, el buteno, el 1-pentano, el 1-octano, el hexeno, el estireno, etc., los copolímeros de polietileno con acetato de vinilo, el acrilato de alquilo, el acrilato de sodio, el ácido acrílico, etc., el polietileno clorado, el polietileno clorosulfonado, el polipropileno y los copolímeros propileno-olefina, el polibuteno y los copolímeros butileno-olefina, el poli-4-metil-1-penteno, el poliuretano termoplástico, las poliamidas, por ejemplo el nylon-5, el nylon-12, el nylon-6/6, el nylon-6/10, el nylon-11, las resinas de fluorocarbono como por ejemplo el FEP, el fluoruro de polivinilideno, el policlorotrifluoroetileno; los copolímeros acrilonitrilo-acrilato de metilo, los copolímeros acrilonitrilo-cloruro de vinilo, los copolímeros metacrilonitrilo-estireno, los metacrilatos de polimetilo, el acetato de celulosa, el butirato acetato de celulosa, el acetal, el policarbonato, la polisulfona, el óxido de polietileno, el óxido de polipropileno, el óxido de polifenileno, los tereftalatos de polietileno y de butileno.

Muchas resinas termoestables y resinas reticulables, son también adecuadas para los fines de esta invención, e incluyen las siguientes: el polietileno curado con radiación, el polietileno curado con peróxido, el diazopolipropileno reticulado, las resinas epoxídicas; el hidrocarburo, el cloropreno, y los cauchos de nitrilo, el furano, la melamina-formaldehído, la ureaformaldehído, el fenol-formaldehído, el ftalato de dialilo, los poliésteres y las siliconas.

Por consideraciones económicas es deseable emplear polímeros de unión que sean relativamente económicos, dado que en uno de los procesos de formación del catalizador de lecho fijo, serán eliminados por combustión en el producto final. Un grupo preferido de polímeros son las poliolefinas, los cloruros de polivinilo, los acetatos de polivinilo, los poliestirenos, y la mezcla de estos polímeros. Las poliolefinas son las más preferidas, y se describen separadamente más adelante.

El componente preferido entre las poliolefinas es el mismo que los empleados en las mezclas de la técnica antigua, por ejemplo las que se describen en las patentes U.S. n<sup>os</sup> 3. 351. 495 y 3. 904. 551. Así, la poliolefina (que puede ser una mezcla) tiene un peso molecular alto (por lo menos 100.000). Adecuadamente es un polietileno lineal de por lo menos 0,93 a 0,97 g/cm<sup>3</sup> de densidad, un polipropileno de peso molecular alto, o un copolímero etileno-butileno en forma de partículas de alto peso molecular. Otros son el polibuteno, los copolímeros etileno-propileno, los copolímeros etileno-buteno, los copolímeros propileno-buteno, y los copolímeros etileno-propileno-buteno. Una poliolefina útil es un polietileno comercial de peso molecular alto en forma de partículas, que tiene un índice de fusión de 0,0 con una carga estándar (2,160 g); un índice de fusión de 1,8 con una carga alta (21, 600 g), una densidad de 9,96, y una viscosidad en solución de 4,0, medida en una solución de 0,02 g de polímero en 100 g de decalina a 130 °C.

Pueden emplearse mezclas de poliolefinas de alto y bajo peso molecular, teniendo presente que cuando el peso molecular medio se reduce, la posibilidad de fracaso aumenta durante el desgaseado por calentamiento y en la parte temprana del proceso de encendido.

El componente plastificante, cuando se emplea, puede emplearse como en las mezclas de la técnica antigua, por ejemplo como se describe en las patentes U.S. n<sup>os</sup> 3. 904. 551 y 3. 351. 495, teniendo en cuenta que algunos plastificantes reaccionarán violentamente con el Al finamente dividido, por ejemplo, los alcoholes inferiores, y que éstos deben evitarse por supuesto. Un plastificante particularmente útil es el aceite mineral. Los hidrocarburos (por ejemplo, el aceite de parafina y los polímeros de bajo peso molecular como por ejemplo el polisobutileno y el polibutadieno) son adecuados. Los tipos más volátiles de aceite mineral son preferidos si su eliminación se hace mediante horneado.

El plastificante potencia el procesamiento de la composición, es decir, disminuye la viscosidad de la masa fundida y reduce la cantidad de potencia de entrada que se requiere para componer y fabricar la composición. Es muy

importante que el plastificante al ser eliminado, imparta porosidad a la composición y aumente la viscosidad de tal forma que la posibilidad de fracaso durante la parte inicial del encendido se elimine, proporcionando con ello un género fresco, recién preparado, apropiado para el encendido, que retiene su forma y los productos de la combustión de la poliolefina o de otro polímero y las cantidades residuales de plastificante, pueden escapar a través de los poros.

Cuando se emplea un plastificante, este comprende desde el 10 hasta el 40% en peso, de preferencia desde el 15 hasta el 30% en peso, de la mezcla total. Esto equivale de 0,1 hasta 0,35 ml/g (cc/g), ó desde el 30 hasta el 70% en volumen, de preferencia desde el 35 al 55 % en volumen.

Pueden añadirse cargas eliminables, finamente divididas para potenciar la porosidad o para otros propósitos. Por ejemplo, puede añadirse polvo de Al, el cual es substancialmente eliminado durante el paso de lixiviación con NaOH. Otras cargas en polvo que pueden eliminarse con la solución de NaOH u otra solución acuosa, incluyen, el azúcar, varias sales como por ejemplo el carbonato de sodio, la urea en polvo, y similares. Algunas cargas pueden añadirse con vistas a aumentar la masa total y/o la resistencia de la forma final del catalizador; es decir, se quedan en la forma cuando se emplean. Dichas cargas incluyen el TiO<sub>2</sub>, la alfa-alúmina, la mullita, la cordierita, etc.. Todas están, por supuesto, finamente divididas. El TiO<sub>2</sub> puede esperarse que reaccione con la alúmina para formar titanato de aluminio durante el proceso de sinterización.

Es convencional añadir estabilizadores (antioxidantes) y lubricantes cuando se fabrican materiales que contienen poliolefina. Dichos aditivos y las cantidades y la manera de emplearlos son ya bien conocidos por la técnica. Representativos de estabilizadores son el 4,4-tiobis (6-terc- butil-m-cresol) ("Santonox") y el 2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol ("Ionom"). Los estabilizadores se eliminan por combustión durante la cocción. El estearato de zinc es uno de los lubricantes preferidos, y puede emplearse hasta una concentración del 0,5% como auxiliar para dar una buena dispersión de los sólidos en la solución de plastificante de polímero durante la preparación de los mismos. Otros auxiliares de extrusión comúnmente conocidos, los estabilizantes y los agentes de copulación, pueden incorporarse ventajosamente en dichas formulaciones.

En su aspecto más simple, la formación del catalizador de lecho fijo implica la mezcla sólo del polímero y las finas partículas de la aleación de níquel-aluminio, prescindiendo de plastificante, carga, etc. Se da forma a la mezcla y por lo menos una parte del Al se lixivia a partir de la forma con solución de NaOH proporcionando una forma de catalizador Raney de lecho fijo unido a un polímero. En otra versión, empleando solamente el polímero y la aleación, después de dar forma, la mezcla con la forma, se calcina para eliminar el polímero y sinterizar las partículas de aleación, a continuación se lixivia y se separa el Al para formar el catalizador calcinado final.

#### (1) Operación de composición

La mezcla de los componentes iniciales empleados para formar el catalizador de lecho fijo empleado en la presente puede hacerse por cualesquiera medios convencionales. Por ejemplo, pueden mezclarse empleando un reómetro Haake, o un mezclador Banbury o Brabender. Cuando se desea un mezclado continuo, es deseable el empleo de mezcladores de helicoides gemelos de engranaje constante. Un ejemplo es el mezclador MP fabricado por Baker Perkins Co. y el mezclador ZSK fabricado por Werner y Pfeleiderer. Pueden obtenerse también compuestos aceptables mediante múltiples pasos a través de extrusionadoras convencionales de termoplásticos de un solo helicoide.

En el caso específico en el que se emplee como plastificante polietileno/aceite, al enfriar la mezcla del aceite se separa en forma de una fase líquida finamente dispersa, fácilmente eliminable como se describe en la presente.

La mezcla comprende por lo tanto:

(a) partículas de aleación Ni-Al de un tamaño de partícula de minus 50 mallas o más fina, de preferencia minus 100 mallas y con mayor preferencia minus 200 mallas; 60-90 partes en peso, de preferencia 70-85 partes;

(b) polímero de alto peso molecular, 1-30 partes en peso, de preferencia 2-20 partes; y

(c) plastificante, 0-40 partes en peso, de preferencia 10-30 partes en peso, equivalentes a 0-70 % en volumen de la mezcla total, de preferencia 35-55% en volumen.

#### (2) Operación de dar forma a la mezcla

A continuación se conforma la mezcla resultante en formas, teniendo en cuenta la forma geométrica deseada en el catalizador de lecho fijo terminado. La extrusión es uno de los métodos más simples de conformar. Por ejemplo, la mezcla puede ser extrusionada en extrusionadoras convencionales, en forma de barras sólidas, tubos (vacíos o con paletas), y filamentos, todos cortados en trozos de la longitud deseada y de la manera ya conocida. Algunas de las más simples y más efectivas formas son los trozos obtenidos cortando barras de  $8 \times 10^{-4}$ ,  $1,6 \times 10^{-3}$ ,  $3,2 \times 10^{-3}$  ó  $6,4 \times 10^{-3}$  m (  $1/32$ ,  $1/16$ ,  $1/8$  ó  $1/4$  de pulgada) de diámetro por la mitad hasta seis veces el diámetro de la barra. Pueden obtenerse cilindros huecos y trozos de catalizador con paletas radiales mediante varios procedimientos de

extrusión. Véase por ejemplo la patente U.S. nº 3. 907. 710 (Lundsager) y la patente U.S. nº 4. 510. 263 (Pereira et al.) las cuales describen extrusionados con una configuración cilíndrica, hueca anular con paletas internas de refuerzo. Otros procedimientos de conformado de termoplásticos, como por ejemplo la compresión y el moldeo por inyección pueden también utilizarse. La idea general es que la mezcla tome una forma final antes de ser empleada (en el caso de nuestro catalizador, unido a un polímero), o antes de la calcinación (en el caso de nuestro catalizador, calcinado). Es preferible tener la mezcla calentada durante el conformado ya que es más fácil dar forma a la masa que contiene el polímero cuando está caliente.

En este punto, el material de la forma es todavía idéntico en composición a la mezcla (1). El material está listo para el próximo paso, a saber, la eliminación de algunos o de todos los plastificantes (por ejemplo del aceite mineral).

### (3) Eliminación del plastificante (aceite)

El plastificante puede eliminarse de la forma conformada en el paso (2), mediante varios métodos. Los dos mejores son la extracción con un disolvente (por ejemplo, hexano) o, si el plastificante es lo suficientemente volátil (como lo son ciertos aceites minerales), calentando la forma en un horno de circulación de aire a 100 °C durante unas pocas horas, con lo cual el aceite se evapora y se elimina; en esencia, la forma se seca. La eliminación del plastificante deja una composición con una forma que consiste esencialmente en partículas del proceso de la aleación Raney, en una matriz de un polímero. Es decir, en este punto, la composición consiste esencialmente en una mezcla íntima de:

- (a) partículas de aleación, que pasan las 50 mallas, de preferencia que pasan las 100 mallas y con mayor preferencia que pasan las 200 mallas, del tamaño de tamices estándar U.S., 60-99 partes en peso, de preferencia 80-98 partes;
- (b) polímero de alto peso molecular, 1-30 partes en peso, de preferencia 2-20 partes; y
- (c) vacíos o huecos homogéneos, que quedan al eliminar el plastificante, si hay alguno, de 0,1-70% en volumen de la mezcla, de preferencia 35-55% en volumen.

Como se ha mencionado, en algunas formulaciones puede omitirse el plastificante, en cuyo caso no habrán por supuesto, vacíos o huecos generados por el plastificante. Cuando se emplea un plastificante, los vacíos ocupan el mismo volumen (o poco menos) que el plastificante ocupado.

Como ya se ha mencionado más arriba, aquí la invención se ramifica. El próximo paso puede ser, o bien el lixiviado del Al con una solución de sosa cáustica como se describe en 4, más adelante, o bien puede ser una calcinación seguida de lixiviación como se describe en 5, más adelante.

#### (a) Lixiviado del Al

Describimos un lixiviado parcial del Al con una fuerte solución de sosa cáustica (típicamente 6N). El lixiviado se efectúa en caliente, por ejemplo a 90 °C, pero de preferencia no más de 100 °C. El lixiviado con NaOH es exotérmico, y puede añadirse agua fría periódicamente para mantener la temperatura a 90 °C. El lixiviado puede necesitar varias horas, y de preferencia se acaba con una solución recién preparada de hidróxido de sodio durante una hora adicional. La forma lixiviada se lava a continuación con agua continuamente hasta que el pH del agua descende por debajo de 9. El resultado es una forma que consiste en una agregación unida a un polímero, de partículas de catalizador de lecho fijo de Ni Raney obtenidas por el procedimiento Raney. Estas partículas están todavía conectadas mediante la matriz original del polímero. En este punto, el catalizador conformado difiere de la composición de (3) en la que la mayor parte o casi todo el Al ha sido eliminado, dejando el metal del proceso Raney. Así, el catalizador consiste esencialmente en una mezcla homogénea de:

- (a) partículas de metal Ni Raney con Al residual, 15-50 partes en peso, de preferencia 20-47 partes en peso;
- (b) polímero de peso molecular alto, 1-30 partes en peso, de preferencia 2-20 partes en peso; y
- (c) vacíos homogéneos dentro de la mezcla, 0,1-90% en volumen de la mezcla total, de preferencia 40-80% del volumen.

La composición tiene un área de superficie de 20-80 m<sup>2</sup>/gramo y una macroporosidad de 0,1-70% de la porosidad total.

Varios métodos de lixiviado están descritos por Freel et al., Journ. Of Catalysis, vol. 14, nº 3, p. 247 (1969). En nuestro caso preferimos el lixiviado con una solución de NaOH.

5. Se procede ahora a la segunda alternativa en donde la composición de (3) se calina seguido por el lixiviado con hidróxido de sodio.

#### Calcinación

Las formas de (3) se calientan de forma que se elimine el polímero y a continuación se calina para fundir las partículas de aleación en una estructura metálica porosa. Simultáneamente, algo de metal Al se convierte en alfa-

alúmina. Así, la composición se calcina en primer lugar en un horno a 200°-700 °C, de preferencia en presencia de aire u oxígeno. La temperatura se aumenta y la calcinación se completa a una temperatura entre 850° y 1200 °C. La calcinación a 900 °C durante 1 a 2 horas es óptima. No tiene sentido continuar calentando más allá de los 1200 °C.

5 La composición puede ganar peso durante la calcinación debido a la conversión de algo de Al metal en alfa-alúmina. La ganancia de peso puede ser típicamente del 5 al 20% y es consecuencia de un paso esencial en la formación del catalizador de lecho fijo calcinado. La alfa alúmina "suelta por puntos" o cementa (sinteriza) las partículas de la aleación níquel-aluminio entre sí.

10 El precursor del catalizador de lecho fijo conformado resultante, que ha sido calcinado de la manera descrita más arriba, se somete a continuación a un tratamiento con álcali para eliminar el aluminio y proporcionar un catalizador de lecho fijo activado. El lixiviado puede ser efectuado de la manera descrita en 4, más arriba.

15 El catalizador de lecho fijo de Ni Raney-Al resultante consiste esencialmente en partículas de Ni Raney y aluminio cementadas juntamente con alúmina. El material resultante es altamente poroso y tiene una composición en bruto del 20 hasta el 50 por ciento en peso de  $Al_2O_3$  y el resto es substancialmente Ni Raney. El área de la superficie BET está normalmente dentro del margen de 20 a 80  $m^2/g$ , y tiene una densidad de los trocitos en los que está conformado (peso dividido por el volumen total de los trocitos) de 0,5 hasta 2, como por ejemplo, de 1,1 hasta 1,8 g/ml (g/cc) y una densidad de lecho compacto, de 0,4 hasta 0,7 g/ml (g/cc).

20 El catalizador de lecho fijo calcinado extrusionado o conformado en trozos pequeños, tiene una estructura que contiene macroporos así como también microporos. Los macroporos se extienden a través del catalizador de lecho fijo y proporcionan una porosidad de por lo menos 600 angstroms. Esta porosidad es atribuible a la eliminación del plastificante o del componente combinado polímero/plastificante del catalizador de lecho fijo. La microporosidad está predominantemente asociada con los vacíos causados por la eliminación del aluminio a partir de las partículas del precursor de la aleación níquel-aluminio, empleadas para conformar el catalizador de lecho fijo. El volumen total de vacíos es normalmente del 30 al 70 por ciento en volumen de los trocitos de catalizador de lecho fijo. El volumen total de poros de las partículas de Ni Raney-Al es normalmente de 0,3 a 0,5 ml/g (cc/g).

30 Se ha descubierto que las especies de azufre pueden eliminarse de los líquidos de hidrocarburos que contienen azufre, mediante el contacto del líquido con un catalizador de lecho fijo de Ni Raney. La desulfuración de las fracciones líquidas de un proceso con catalizadores de cracking catalítico fluido, es particularmente adecuado al proceso presente. Las corrientes de producto de los procesos FCC son conocidos por contener cantidades indeseables de especies de azufre, el cual producto, a no ser que se elimine el azufre, puede llegar a ser un producto inadecuado para emplear como combustible en vista de las preocupaciones medioambientales presentes. Así, la presente invención proporciona un medio para eliminar de manera económica, efectiva y eficiente las especies de azufre a partir de los líquidos de hidrocarburos sin ocasionar un impacto perjudicial sobre los restantes componentes del líquido tratado.

40 El catalizador de lecho fijo de Ni Raney puede estar contenido en un recipiente, el cual está en línea con la corriente de producto de líquido conteniendo azufre, del proceso de refinado del petróleo, como por ejemplo una unidad de FCC. El catalizador de lecho fijo puede estar contenido en un lecho fijo convencional o en un recipiente reactor de lecho móvil en el cual se introduce el líquido compuesto de hidrocarburos con una carga de azufre. Por ejemplo, el reactor de lecho fijo puede tener la forma de un cilindro vertical en el cual el interior está dividido por unas particiones horizontales. Estas particiones son placas perforadas o agujereadas o similares, que ayudan a soportar y retener el catalizador de lecho fijo de Ni Raney a la vez que permite que el líquido que se está tratando pase a su través. Debido a que el recipiente está lleno con el catalizador de lecho fijo, el líquido se ve obligado a transcurrir por un camino tortuoso a través del catalizador de lecho fijo y así estar en íntimo contacto con el catalizador de lecho fijo de Ni Raney. El líquido con la carga de azufre puede pasar normalmente a través del lecho del catalizador de lecho fijo. 50 Varios reactores de lecho fijo se emplean normalmente en paralelo para permitir una desulfuración continua a la vez que permiten la regeneración del catalizador de lecho fijo consumido, como se describe en la presente más adelante. El producto líquido resultante se ha descubierto que tiene muy bajos niveles de especies de azufre residuales, y por lo tanto, se obtiene un producto deseable desde el punto de vista del medio ambiente.

55 De manera similar, el catalizador de Ni Raney puede ponerse en contacto con el líquido compuesto de hidrocarburos cargado de azufre empleado, en un recipiente de reacción de lecho móvil. En este caso, el catalizador de lecho fijo y el líquido cargado con azufre, se introducen dentro del recipiente de lecho móvil. Esto puede conseguirse de una manera concurrente o a contracorriente (de preferencia) con el catalizador de lecho fijo consumido y el líquido desulfurado capturado.

60 El líquido compuesto de hidrocarburos cargado de azufre y el catalizador de lecho fijo de Ni Raney - Al entran en contacto a bajas temperaturas y bajas presiones. Los materiales entran en contacto a temperaturas que oscilan desde 15 °C hasta 150 °C, de preferencia desde 20 hasta 125 °C. La presión a la cual entran en contacto es de una atmósfera, aunque puede emplearse una presión elevada respecto a la presión ambiental de 0,5 hasta 1 mPa (5-10 atmósferas) (con empleo de gas inerte, como por ejemplo  $N_2$ ).

Se ha descubierto que el presente procedimiento proporciona la desulfurización de la alimentación del líquido compuesto de hidrocarburos sin reducir el índice de octano del líquido. De esta forma los componentes olefínicos no se reducen en compuestos saturados que podrían causar una reducción del índice de octano del líquido.

- 5 El catalizador de lecho fijo de Ni Raney será efectivo durante un período de tiempo, después del cual la velocidad de absorción de las especies de azufre, disminuirá. El punto exacto en el que se producirá el cambio de velocidad, dependerá del líquido compuesto de hidrocarburos que se está tratando, de la cantidad y tipo de las especies de azufre que hay que adsorber, y del tipo de contacto empleado. La velocidad puede monitorizarse fácilmente para determinar cuándo el catalizador de lecho fijo debería someterse a una regeneración, como es necesario en el  
10 presente procedimiento.

La regeneración del catalizador de lecho fijo de Ni Raney en cuestión, puede lograrse mediante:

- 15 i) tratando el catalizador de lecho fijo consumido con una solución acuosa de un oxidante químico suave, como por ejemplo el peróxido de hidrógeno, un hipoclorito de metal alcalino (por ejemplo el NaOCl), un nitrato de metal alcalino (por ejemplo el  $\text{NaNO}_3$ ) ó un nitrito de metal alcalino (por ejemplo el  $\text{NaNO}_2$ ), un peróxido de ácido orgánico (por ejemplo el ácido peroxiacético), o mezclas de los mismos, seguido de un tratamiento de dicha composición catalítica con hidrógeno a elevada temperatura. Esto se efectúa a presión ambiente y a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición de la solución acuosa, de preferencia desde la temperatura ambiente hasta  $10^\circ\text{C}$  por debajo del punto de ebullición. A continuación, puede efectuarse un lavado con agua o con una solución alcalina suave, para eliminar el oxidante sin reaccionar y/o cualquier especie de azufre oxidada residual;  
20 Este método de tratamiento del catalizador consumido, que se efectúa empleando solamente oxidantes suaves, puede dejar una parte del catalizador en un estado oxidado y por esta causa en una forma menos activa, y un simple tratamiento con hidrógeno puede producir una masa de sulfuros que son difíciles de eliminar completamente. Combinando los tratamientos en la secuencia establecida se ha descubierto que se suavizan los dos problemas para producir un catalizador activo substancialmente libre de compuestos de azufre.

- 30 El modo preferido de regeneración es el ii), descrito más arriba.

El catalizador de lecho fijo de Ni Raney regenerado, puede a continuación emplearse para eliminar especies de azufre de un adicional líquido compuesto de hidrocarburos con una carga de azufre. Por ejemplo, cuando el catalizador de lecho fijo se emplea para llenar una serie de reactores de lecho fijo que funcionan en paralelo, el  
35 líquido puede ser tratado secuencialmente a través de un(os) reactor(es) único o múltiple(s) a la vez que el(los) reactor(es) de la serie está(n) sometido(s) a la regeneración de su catalizador de lecho fijo de la manera descrita más arriba. Alternando los reactores de la serie, se puede lograr un proceso continuo de obtención de un producto de hidrocarburos substancialmente libre de azufre, efectuado de una manera eficiente y económica.

- 40 Cuando se emplea un reactor de lecho en ebullición, o de lecho móvil, el catalizador consumido puede ser regenerado externamente al reactor, de una o unas maneras descritas más arriba y el catalizador regenerado puede, a continuación, ser alimentado al reactor.

- 45 Se ha descubierto inesperadamente, que el líquido compuesto de hidrocarburos cargado de azufre, como ocurre por ejemplo en un proceso FCC convencional de alimentación de petróleo, puede ser fácilmente desulfurizado en condiciones de baja temperatura y baja presión. El catalizador de Ni Raney de lecho fijo necesario, como se ha descrito más arriba, elimina efectivamente las especies de azufre del líquido compuesto de hidrocarburos bajo estas condiciones suaves. Finalmente, el catalizador de lecho fijo, una vez consumida su capacidad de adsorber especies de azufre, puede ser regenerado fácilmente y reutilizado para eliminar de nuevo especies de azufre del líquido  
50 compuesto de hidrocarburos cargado adicionalmente de azufre. De esta forma, la presente invención, se refiere a un procedimiento efectivo y eficiente de desulfurización de líquidos.

- 55 Los siguientes ejemplos y ejemplos de referencia se facilitan solamente para fines ilustrativos y no pretenden ser ninguna limitación de la invención, como se ha definido en las reivindicaciones del apéndice de la presente. Todas las partes y tantos por cientos están referidos en peso, a no ser que se indique otra cosa.

- 60 Además, cualquier margen de números que se cite en la especificación o en las reivindicaciones, como por ejemplo representando una serie particular de propiedades, unidades de medida, estado de condiciones físicas o tantos por ciento, se pretende incorporarlo literalmente de forma expresa a la presente como referencia, o de otra manera, cualquier número comprendido dentro de dicho margen, incluyendo cualquier subjuogo de números comprendido dentro de dicho margen en cuestión.

### Ejemplo 1

- 65 Se obtuvo una serie de catalizadores de lecho fijo en forma granular, de la manera descrita a continuación:

5 A. Se preparó una muestra de aleación de níquel Raney®, triturando en primer lugar una aleación que tenía un 58 por ciento en peso de Al y un 42 por ciento de Ni. El material triturado se pasó a través de los tamices n° 8 y n° 12 de los " U.S. Standard Sieves" ("Tamices Standard de U.S."), produciendo un material a base de partículas de un tamaño de "8x12 mallas". Este material se convirtió en un catalizador útil mediante la recirculación de una solución del lixiviado a través de un lecho de las partículas. La solución de lixiviado consistía en 5000 g de una solución al 4 por ciento de hidróxido de sodio, y se empleó para tratar 227 g de gránulos de aleación 8x12. La velocidad del flujo fue de 3,9 litros/minuto. El lixiviado se efectuó durante un período de 30 minutos a la vez que se mantenía la temperatura de 38 °C. El catalizador fue tratado a continuación con 3630 g de una solución al 3 por ciento en peso de NaOH, y a continuación con 20 litros de agua, todo a 38 °C, hasta que el efluente mostró un pH inferior a 9,5.

Se formaron muestras adicionales del catalizador de la misma manera que se ha descrito anteriormente, excepto las diferencias siguientes:

- 15 B. La aleación inicial contenía un 4 por ciento en peso de Mo, estando el Ni y Al presentes en el mismo ratio descrito con respecto a la aleación del ejemplo 1;  
 C. La activación se efectuó con una solución acuosa del 5 por ciento en peso de NaOH que además contenía el 0,5 por ciento en peso de ZnO disuelto en la misma. El catalizador resultante contenía 2,8 por ciento en peso de Zn;  
 20 D. Subsiguientemente a la activación con la solución de NaOH, el material se puso en contacto con una solución de  $K_2ReCl_6$  para proporcionar un producto que contenía un 0,2 por ciento en peso de Re; y  
 E. Subsiguientemente a la activación con la solución de NaOH, el material se puso en contacto con una solución de  $K_3RuCl_6$  para proporcionar un producto que contenía un 0,3 por ciento en peso de Ru.

### 25 Ejemplo 2

Se formó una serie de muestras de material catalítico de lecho fijo en forma extrusionada, de la manera descrita a continuación:

30 A. se compuso una mezcla en polvo a base de 58 por ciento en peso de Al/48 de aleación de Ni, un polímero de óxido de polietileno y glicerina, como lubricante, de la misma manera como se describe en las patentes US 4. 826. 799 y 4. 895. 994. La mezcla se extrusionó a través de un cabezal de tobera de sección transversal circular de  $3,2 \times 10^{-3}$  m (1/8 pulgadas), empleando un reómetro Haake. El polímero y los lubricantes se eliminaron con calor bajo una atmósfera inerte y a continuación el precursor del catalizador de lecho fijo, se calcinó a 900 °C durante 1 hora. El precursor del catalizador de lecho fijo calcinado resultante se lixivió a continuación empleando NaOH poniendo en contacto el catalizador de lecho fijo con una solución acuosa de 728 g recirculante, conteniendo un 20 por ciento de NaOH durante 60 minutos a 90 °C. Esto fue seguido por una solución acuosa recirculante de 3640 g conteniendo 25 por ciento en peso de NaOH durante 60 minutos adicionales a 90 °C. Finalmente, el material se lavó con agua para lograr un pH inferior a 9,5.

40 Se formaron muestras adicionales de la misma manera que se ha descrito anteriormente, pero con las diferencias siguientes:

- 45 B. Después del tratamiento con NaOH, el catalizador de lecho fijo se puso en contacto con una solución conteniendo heptamolibdato de amonio para lograr que un 2,8 por ciento en peso de Mo se depositara en el producto de catalizador de lecho fijo resultante.  
 C. La aleación inicial contenía un 2,0 por ciento en peso de Fe metal  
 D. La composición inicial se extrusionó a 0,16 cm (1/16 pulgadas) de diámetro y después de la activación mediante tratamiento con NaOH, el material se puso en contacto con una solución acuosa que contenía tetraamina  $PdCl_2$  en una cantidad suficiente para depositar un 0,4 por ciento en peso de Pd en el producto final.  
 50 E. La composición inicial se extrusionó a 1/16 pulgadas de diámetro, a continuación se trató con una solución de  $K_2ReCl_6$ , y el material resultante se analizó, encontrándose un 0,1 por ciento en peso de Re en el producto final.  
 F. Después de la activación mediante tratamiento con NaOH, el material se trató con una solución acuosa que contenía cloruro de platino tetraamina. El material resultante contenía 0,03 por ciento en peso de Pt en el producto final.

### Ejemplo 3

60 Se analizaron los catalizadores de los ejemplos 1 y 2 de acuerdo con los siguientes métodos:

Area de la superficie B.E.T.: de acuerdo con el procedimiento descrito en "Surfaces of Raney® Catalysts" ("Superficies de catalizadores Raney®") por S.R. Schmidt en "Catalysis of Organic Reactions" ("Catálisis de reacciones orgánicas"), editado por Scaros y Prunier, publicado por M. Dekker (1995).

Quimiosorción del CO: método de impulsos efectuado a 0 °C como se describe en "Surfaces of Raney® Catalysts" ("Superficies de catalizadores Raney®"), idem., calculadas empleando la fórmula: área de la superficie (Ni) = [volumen de CO/g de catalizador]/0,587.

Tanto por ciento en peso de Ni: método ICP-AES después de la disolución de la muestra del catalizador en ácido.

Las áreas de superficie de B.E.T. y quimiosorción fueron normalizadas para empaquetar el volumen del lecho, multiplicando el peso normalizado de las áreas de superficie por la densidad en masa aparente (ABD), apropiada para el tipo de catalizador (1,8 g/cc para el tipo granular y 0,6 g/cc para el tipo extrusionado). El ABD se calculó determinando el volumen sedimentado de la muestra cubierta con agua del catalizador y a continuación secando al vacío la muestra entera antes del pesar bajo una atmósfera de gas inerte. El ratio peso/volumen es igual a ABD. Este ratio varía de manera insignificante según la diferente composición empleada.

Las propiedades de las muestras 1 A-E y 2 A-F están relacionadas en la tabla 1 que sigue a continuación:

TABLA 1. Ejemplo3: Caracterización de catalizadores												
Ejemplo de catalizador nº		1A	1B	1C	1D	1E	2A	2B	2C	2D	2E	2F
Tipo de catalizador (granular o extrusionado)		G	G	G	G	G	E	E	E	E	E	E
Dopante		Ninguno	Mo	Zn	Re	Ru	Ninguno	Mo	Fe	Pd	Re	Pt
% en peso de Ni		51,5	64,3	53,6	52,5	51,9	65,8	71,8	76,3	70,9	64,3	72,6
Area de la superficie B.E.T. M <sup>2</sup> /g		18	63	35	23	9	86	94	54	51	41	59
Area de la superficie B.E.T./volumen M <sup>2</sup> /ml		33	117	64	42	16	51	57	33	30	25	30
Quimiosorción de CO (a 0°C), ml/g (cc/g)		5	10	10	5	9	17	15	14	11	12	31
Quimiosorción SA de CO (a 0°C), vol, M <sup>2</sup> /ml (M <sup>2</sup> /cc)		9	19	19	10	17	10	9	8	7	7	19

#### Ejemplos de referencia 4

Se empleó el método general siguiente para determinar la adsorción del azufre:

Cada muestra de catalizador se introdujo bajo agua, en un tubo de acero inoxidable colocado verticalmente, de 1,1 cm (0,43") de diámetro interior. El tubo lleno se equipó con un sistema de tuberías que permitía bombear o bien el gas o bien el líquido a través del lecho de catalizador a velocidades controladas. Se colocó un horno calentado por resistencias del tipo clamshell ("concha de mordaza") alrededor de la sección de tubo que contenía el catalizador, para calentar el lecho durante el secaje inicial, la adsorción de las especies de azufre, y los pasos de regeneración.

Los experimentos básicos del esquema de adsorción/regeneración se efectuaron secando en primer lugar la muestra del catalizador objeto del ensayo bajo una atmósfera circulante de N<sub>2</sub> solo o con H<sub>2</sub> a elevada temperatura de 130 °C. La muestra de catalizador se dejó a continuación que alcanzara la temperatura de adsorción como se indica en cada uno de los ejemplos específicos que siguen a continuación a la vez que se continuaba el flujo de gas.

La columna llena con el catalizador se puso en contacto a continuación con gasolina conteniendo azufre, a la presión atmosférica. La gasolina empleada fue una nafta de corte ligero con una gravedad específica de 0,73 g/ml (g/cc), un contenido de azufre total analizado en el margen de gasolina de ~ 500 ppm en peso, y un margen de índice de ebullición de (81-437 °F) 27-225 °C.

La gasolina se pasó a través de la columna a una velocidad de flujo constante, de una manera ascendente ("lecho inundado"). El lecho de catalizador empleado se purgó periódicamente de gasolina y a continuación se regeneró purgándolo en primer lugar de gasolina residual con una corriente de N<sub>2</sub> a una velocidad de 1 litro/minuto con la temperatura del lecho del catalizador mantenida a 130 °C durante 30 minutos y a continuación el catalizador se secó

y se redujo a 200 °C durante 2 horas en corriente de H<sub>2</sub> a la velocidad de 0,5 litro/minuto. Después de enfriar a temperatura ambiente en corriente de H<sub>2</sub>, se repitieron los pasos de adsorción y de regeneración. Las muestras de gasolina tratada fueron recogidas periódicamente en un punto más allá del extremo de salida del tubo de catalizador (para un posterior análisis off-line del azufre) hasta el tiempo prescrito transcurrido y se determinó la capacidad resultante del catalizador.

Se analizaron muestras de la gasolina tratada para determinar el contenido de azufre mediante el método GC-AED empleando un detector de Agilent Technologies AED modelo G2350A y un Agilent Technologies GD modelo 6890 GC. La cuantificación del azufre en la gasolina se efectuó de acuerdo con la norma ASTM D 5623. El valor del azufre adsorbido para cada muestra discreta en función del tiempo se calculó mediante la substracción de la concentración del azufre analizado del contenido de azufre de la línea base encontrado por análisis de la gasolina sin tratar. Estos valores discretos del azufre adsorbido fueron a continuación integrados sobre el peso de la gasolina suministrada (peso = volumen suministrado x peso específico) para suministrar la cantidad acumulada de azufre adsorbido de la gasolina durante un experimento dado.

Este resultado de la cantidad acumulada de azufre adsorbido se normalizó dividiendo el resultado determinado por el peso del lecho del catalizador empleado, obteniéndose la capacidad de adsorción del catalizador en gramos de azufre/kilo de catalizador. Para comparaciones equivalentes del volumen de gasolina acumulado empleado en el paso de integración, se ajustó arbitrariamente a 70 ml, en cuyo punto el contenido de azufre de la gasolina efluente se había acercado asintóticamente a la línea base sin tratar (es decir, casi toda la capacidad estaba consumida).

#### **Ejemplo de referencia 4A**

El catalizador de Ni granular del ejemplo A, se cargó en el reactor y se puso en contacto con gasolina como se ha descrito en líneas generales más arriba, empleando los siguientes parámetros específicos:

**Temperatura de adsorción -25 °C (temperatura ambiente)**

**Velocidad de un flujo de gasolina de 0,5 ml/minuto (velocidad del espacio horario en peso (WHSV) = 60 minutos x (0,5 ml/minuto) x (0,73 g/ml) / 21,6 g de catalizador = 1,0)**

La capacidad medida de azufre del catalizador, calculada como se ha descrito más arriba, fue de 0,47 g de azufre/kg de catalizador (ver las tablas 2 y 3 y todos los resultados subsiguientes).

#### **Ejemplo de referencia 5**

Se efectuaron los procedimientos del ejemplo de referencia 4-4A, a excepción de que el catalizador empleado fue el catalizador Mo/Ni granulado del ejemplo 1B.

#### **Ejemplo de referencia 6**

Se siguieron los procedimientos del ejemplo de referencia 4-4A, a excepción de que el catalizador empleado fue el catalizador Mo/Ni extrusionado del ejemplo 2B.

#### **Ejemplo de referencia 7**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 4-4A, empleando el catalizador de Ni granulado del ejemplo 1A con la excepción de emplear 350 °C como temperatura de reducción con H<sub>2</sub>.

#### **Ejemplo de referencia 8**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 7, empleando catalizador de Mo/Ni granular del ejemplo 1B.

#### **Ejemplo de referencia 9**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 7, empleando el catalizador de Ni extrusionado del ejemplo 2A.

#### **Ejemplo de referencia 10**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 7, empleando el catalizador de Mo/Ni extrusionado del ejemplo 2B.

**Ejemplo de referencia 11**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 7, sobre el catalizador de Pd/Ni extrusionado del ejemplo 2E.

5 **Ejemplo de referencia 12**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 7, sobre el catalizador de Re/Ni granulado del ejemplo 2E.

10 **Ejemplo de referencia 13**

Se repitieron los pasos de adsorción del ejemplo de referencia 4-4A sobre el catalizador de Zn/Ni granulado del ejemplo 1C. No se efectuó ninguna regeneración ni ningún subsiguiente re-ensayo.

15 **Ejemplo de referencia 14**

Se repitieron los pasos de adsorción del ejemplo de referencia 4-4A sobre el catalizador de Re/Ni granulado del ejemplo 1D. No se efectuó ninguna regeneración ni ningún subsiguiente re-ensayo.

20 **Ejemplo de referencia 15**

Se repitieron los pasos de adsorción del ejemplo de referencia 4-4A sobre el catalizador de Ru/Ni extrusionado del ejemplo 1E. No se efectuó ninguna regeneración ni ningún subsiguiente re-ensayo.

25 **Ejemplo de referencia 16**

Se repitieron los pasos de adsorción del ejemplo de referencia 4-4A sobre el catalizador de Fe/Ni extrusionado del ejemplo 2C. No se efectuó ninguna regeneración ni ningún subsiguiente re-ensayo.

30 **Ejemplo de referencia 17**

Se repitieron los pasos de adsorción del ejemplo de referencia 4-4A sobre el catalizador granular de Ni del ejemplo 1A excepto que antes del contacto con la gasolina, el catalizador sin emplear, se sometió previamente a un pretratamiento en corriente de H<sub>2</sub> a 200 °C durante 2 horas y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. No se efectuó ninguna regeneración ni ningún subsiguiente re-ensayo.

35 **Ejemplo de referencia 18**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 17 sobre el catalizador granular de Mo/Ni del ejemplo 1B.

40 **Ejemplo de referencia 19**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 17 sobre el catalizador de Mo/Ni extrusionado del ejemplo 2B.

45 **Ejemplo de referencia 20**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 17 sobre el catalizador de Pd/Ni extrusionado del ejemplo 2D.

50 **Ejemplo de referencia 21**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 17 sobre el catalizador de Pt/Ni extrusionado del ejemplo 2F.

55 Los ejemplos de referencia anteriores 4 a 21 muestran que los catalizadores preferidos basados en la capacidad inicial son aquellos extrusionados del ejemplo 2E y que la recuperación de una gran fracción de la inicial capacidad puede lograrse con la regeneración empleando la reducción con H<sub>2</sub> sola a temperaturas de 200 °C – 350 °C.

60 **Ejemplo 22**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 8 de más arriba, empleando el catalizador granulado Mo/Ni del ejemplo 1B excepto que se efectuó un paso de oxidación antes del paso de reducción con H<sub>2</sub>. Específicamente, se bombearon 60 ml de una solución de NaOCl al 1,5%, a través del lecho del catalizador a 70 °C, y a continuación 60 ml de agua, manteniendo la temperatura a 70 °C.

**Ejemplo 23**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo 22, excepto que el catalizador fue el catalizador de Mo/Ni extrusionado del ejemplo 2B. Lo resultados de los ejemplos de referencia y de los ejemplos 4-23 vienen dados en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2 Comparación de los parámetros para los efectos de adsorción de azufre sobre el catalizador Ni-Raney® de lecho fijo						
Ejemplo Cat nº	Catalizador	Adorción a 25 °C Ensayo ejemplo de referencia nº	Capacidad del catalizador fresco, recién preparado	Regeneración T (°C)	Capacidad del catalizador regenerado	Ratio regenerado / recién preparado
1A	Ni G	4	0,47	200	0,46	98%
1B	Mo/Ni G	5	0,30	200	0,44	147%
1C	Zn/Ni G	13	0,17	NA	NA	NA
1D	Re/Ni G	14	0,30	NA	NA	NA
1E	Ru/Ni G	15	0,37	NA	NA	NA
(2A-2F : tipo extrusionado)						
2 <sup>a</sup>	Ni E	9	0,80	350	1,15	144%
2B	Mo/Ni E	6	0,75	200	0,80	107%
2C	Fe/Ni E	10	1,39	350	1,01	73%
2D	Pd/Ni E	16	0,32	NA	NA	NA
2E	Re/Ni E	11	1,05	350	0,40	38%
		12	1,25	350	0,61	49%
	<b>Oxidación + reducción hl-T con H<sub>2</sub> para regenerar</b>					
1B	Mo/Ni G	22	0,32	350	0,34	106%
2B	Mo/Ni E	23	1,15	350	0,74	64%
	<b>Pre-reducción a 200 °C</b>					
			<b>Efecto de la reducción sobre la capacidad del catalizador fresco, recién preparado</b>			
			<b>Con pre-reducción</b>	<b>Ratio con/sin</b>		
1A	Ni G	17	0,50	106%		
1B	Mo/Ni G	18	0,49	161%		
2B	Mo/Ni E	19	1,44	104%		
2D	Pd/Ni E	20	0,85	81%		
2F	Pt/Ni E	21	1,27	NA		

**Ejemplo de referencia 24**

Se repitieron los procedimientos del ejemplo de referencia 4-4A excepto que el catalizador fue el catalizador de Ni granulado del ejemplo 1A y que el paso de adsorción del azufre se efectuó a 125 °C.

5

**Ejemplo de referencia 25**

Se aplicaron los procedimientos del ejemplo de referencia 24 al catalizador Ni granulado del ejemplo 1A, excepto que los pasos de regeneración con H<sub>2</sub> se efectuaron a 350 °C.

10

**Ejemplo de referencia 26**

Se aplicaron los procedimientos del ejemplo de referencia 25 al catalizador Mo/Ni granulado del ejemplo 1B, excepto que el catalizador se sometió a 3 ciclos de adsorción y 2 ciclos de regeneración.

15

**Ejemplo de referencia 27**

Se pre-trató el catalizador Mo/Ni granulado del ejemplo 1B con H<sub>2</sub> a 200 °C de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo de referencia 18. El catalizador se sometió a un paso de adsorción, oxidación y regeneración por tres pasos de adsorción. El paso de regeneración se efectuó a 200 °C empleando H<sub>2</sub>.

20

Los resultados de los ejemplos de referencia 24-27 están presentados en la tabla 3 a continuación. Estos resultados muestran que una mayor capacidad del catalizador recién preparado puede lograrse con catalizadores de Mo/Ni, cuando se emplea un pretratamiento con H<sub>2</sub> a alta temperatura, y mayores temperaturas de adsorción (por ejemplo 125 °C).

25

<b>Tabla 3</b>						
<b>Ejemplo cat. n°</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Adsorción a 125 °C</b>				
		<b>Ensayo del ejemplo de referencia n°</b>	Capacidad del catalizador fresco, recién preparado	Regeneración T (°C)	Capacidad del catalizador regenerado	Ratio regenerado/ recién preparado
1A	Ni G	24	0,31	200	0,26	85%
		25	0,53	350	0,25	46%
1B	Mo/Ni G	26	0,83	350	0,42 (1 <sup>a</sup> regeneración)	51%
			0,83	350	0,65 (2 <sup>a</sup> regeneración)	78%
Catalizador fresco, recién preparado pre-reducido en H <sub>2</sub> /200 °C, y a continuación oxidación/reducción hasta regeneración						
1B	Mo/Ni G	27	0,68	200	<b>0,56 (1<sup>a</sup> regeneración)</b>	82%
			0,68	200	<b>0,54 (2<sup>a</sup> regeneración)</b>	79%

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la desulfurización de un líquido compuesto de hidrocarburos que comprende:

- 5 (a) puesta en contacto de un líquido compuesto de hidrocarburos conteniendo una carga de azufre, con una composición de catalizador de lecho compacto compuesto de una aleación de níquel metal en forma de esponja, para producir un líquido compuesto de hidrocarburos que tiene un reducido contenido de azufre;
- (b) separación y recuperación del líquido compuesto de hidrocarburos con un contenido reducido de azufre;
- (c) regeneración de la composición del catalizador de lecho compacto, para eliminar el azufre contenido en el mismo;
- 10 (d) puesta en contacto de la composición de catalizador de lecho compacto regenerado del paso c), sola o con una composición de catalizador de lecho compacto adicional, con líquido compuesto de hidrocarburos conteniendo una carga de azufre adicional, para eliminar el azufre del mismo; y
- (e) repitiendo cíclicamente los pasos b), c) y d);

15 en donde, en el paso (c) la composición del catalizador se regenera mediante tratamiento de la misma con una solución acuosa de un oxidante seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, un hipoclorito de metal alcalino, un nitrato de metal alcalino, o un nitrito de metal alcalino, un peroxiácido orgánico o mezclas de los mismos, y a continuación se efectúa un tratamiento de dicha composición de catalizador con hidrógeno a temperaturas elevadas desde 100 °C hasta 500 °C.

20

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde en el paso (c) el catalizador se regenera por contacto del mismo en una segunda zona de reacción, habiendo sido efectuado el paso de contacto (a) en una primera zona de reacción, con una solución acuosa de un oxidante seleccionado entre el peróxido de hidrógeno, un hipoclorito de metal alcalino, un nitrato de metal alcalino, o un nitrito de metal alcalino, un peroxiácido orgánico o mezclas de los mismos, y en donde la composición de catalizador de lecho compacto resultante, se trata con gas hidrógeno a elevada temperatura desde 100 °C hasta 500 °C y en donde la composición de catalizador resultante se recicla a la primera zona de reacción para el paso (d).

25

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el oxidante es hipoclorito de sodio, nitrito de sodio, nitrato de sodio o ácido peroxiacético.

30

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el paso c) incluye además el lavado del catalizador con agua o con una solución alcalina.