

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 908**

51 Int. Cl.:

C07C 7/12 (2006.01)

C10G 45/06 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2004 E 04774943 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 1667951**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre de materias primas de hidrocarburos**

30 Prioridad:

23.09.2003 EP 03077830

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

01.04.2015

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
100 CAMPUS DRIVE
FLORHAM PARK, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**REESINK, BERNARD, HENDRIK y
VAN GASTEREN, NICO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 532 908 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

Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre de materias primas de hidrocarburos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de compuestos contaminantes tiofénicos de materias primas de hidrocarburos que comprenden benceno y/o resinas de hidrocarburos.

10 En los procesos químicos, tales como hidrogenación y/o deshidrogenación, a menudo se presenta el problema de que el azufre y/o los componentes de azufre en las materias primas afectan negativamente a la vida útil de un catalizador utilizado en los procesos, especialmente en el caso de catalizadores de níquel. Para evitar este problema, se ha prestado mucha atención a la eliminación de compuestos de azufre de la materia prima gaseosa o líquida antes de la verdadera hidrogenación y/o deshidrogenación. Además, la presencia de azufre es a menudo muy indeseable en vistas de la utilización prevista del material hidrogenado.

15 Un sistema importante para la eliminación de compuestos de azufre de materias primas de hidrocarburos se basa en la adsorción de los compuestos de azufre sobre un adsorbente. Adsorbentes conocidos son, por ejemplo, adsorbentes de níquel. Estos adsorbentes de níquel están generalmente en forma de cristallitos de níquel metálico soportado.

20 Otros sistemas que se conocen se basan en la adsorción del compuesto de azufre en un óxido metálico, lo que da como resultado una reacción entre el óxido metálico y el compuesto de azufre, produciendo un sulfuro metálico estable.

25 En el documento US-A 5.482.616 se da a conocer un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, en el que los compuestos de azufre se eliminan por contacto con un adsorbente combinado basado en un óxido metálico que forma sulfuros metálicos estables en las condiciones de reacción y un componente de hidrogenación, tal como níquel o un metal precioso.

30 En el documento US-A 5.223.470 se ha dado a conocer un catalizador de níquel sobre alúmina, que ha sido promovido con azufre, para la hidrogenación selectiva de aceites comestibles.

35 El documento GB-A-1.144.498 describe un procedimiento para la desulfuración de una fracción que contiene hidrocarburos aromáticos utilizando un catalizador de níquel soportado presulfurado. El documento GB-A-1240134 describe un procedimiento para la desulfuración de una materia prima de olefinas que comprende el poner en contacto la materia prima con un catalizador de níquel soportado. El documento US-A-3.821.123 describe un catalizador soportado de olefinas que comprende níquel y azufre. El documento GB-A-2.162.194 describe un procedimiento para la eliminación de SCO (sulfuro de carbonilo) utilizando un catalizador de níquel soportado.

40 En general, las impurezas de azufre están presentes en las materias primas como sulfuros, mercaptanos o tiofenos. Sin embargo, en algunas materias primas tales como ciertas materias primas bencénicas, destilados medios, gasolina, queroseno, resinas de hidrocarburos y MTBE, las impurezas de azufre están presentes, por ejemplo, como tiofenos superiores u otros compuestos de azufre que tienen baja reactividad (tal como el dimetil tiosulfonato). Ejemplos de materias primas que contienen estos compuestos de azufre son materias primas utilizadas en la producción de diversos hidrocarburos y compuestos relacionados, tales como benceno, tolueno, MTBE, furfural y compuestos y resinas de hidrocarburos relacionados.

45 Muy a menudo, es un requisito que el tratamiento no dé como resultado la hidrogenación de la materia prima de hidrocarburo. Por ejemplo, en el caso de compuestos de azufre que tienen que ser eliminados de benceno, la hidrogenación del benceno se traduciría en un descenso del rendimiento del procedimiento.

50 El documento US-A 6.503.388 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de materias primas que contienen impurezas tiofénicas que comprende el poner en contacto la alimentación con una combinación de un catalizador del grupo del platino y un catalizador de níquel, con lo que se eleva considerablemente la cantidad de azufre eliminada de la alimentación.

55 La capacidad de un adsorbente de níquel para los compuestos de azufre está, en general, en el orden de magnitud del 14% en peso. Este número es válido en caso de que las impurezas de azufre estén en forma de sulfuros y/o mercaptanos. Sin embargo, en caso de que el azufre se encuentre en la forma de compuestos de S mayores, tales como compuestos tiofénicos, la capacidad disminuye a aproximadamente el 2% en peso. Como resultado, la cantidad de adsorbente que se requiere aumenta fuertemente cuando estos compuestos de azufre están presentes en la materia prima.

60 En consecuencia, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un procedimiento para la eliminación de compuestos tiofénicos contaminantes a partir de materias primas de hidrocarburos que comprenden benceno y/o resinas de hidrocarburos, en el que la capacidad del adsorbente se incrementa, preferentemente a un valor comparable al de los sulfuros y mercaptanos.

La presente invención se basa en el conocimiento de que un adsorbente de níquel cuya superficie de níquel se ha desactivado, cumple con este objetivo, siempre que la desulfuración se lleve a cabo en presencia de hidrógeno. Más particularmente, es importante que el adsorbente de níquel tenga una capacidad restante de adsorción de azufre. Esto significa que, por una parte, el adsorbente debe ser sulfurado en una cantidad suficiente para prevenir la hidrogenación del hidrocarburo, a la vez que al mismo tiempo sea capaz de adsorber los compuestos de azufre más pesados, tales como compuestos de azufre tiofénicos.

En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre contaminantes de materias primas de hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento el poner en contacto la materia prima en presencia de hidrógeno con un adsorbente de níquel, adsorbente cuya superficie de níquel se ha desactivado con S o un compuesto de S. Por consiguiente, la presente invención se define como un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre tiofénicos contaminantes, a partir de materias primas de hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento el poner en contacto la materia prima en presencia de hidrógeno con un adsorbente de níquel sulfurado, adsorbente cuya constante de velocidad para la actividad de hidrogenación de tetralina a 150°C es menor que 0,01 l/s·g catalizador y en el que en dicho adsorbente parte del níquel está presente en forma metálica y en el que el adsorbente de níquel contiene, además, un óxido de un metal que forma sulfuros estables en las condiciones aplicadas en el procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre contaminantes a partir de materias primas de hidrocarburos.

La constante de velocidad para la hidrogenación de tetralina, una de las características esenciales del catalizador que se va a utilizar en la presente invención, se determina tal como sigue. En un microreactor se lleva a cabo la hidrogenación en fase gaseosa de la tetralina. Un flujo de hidrógeno de 50 cm³ (STP)/min que tiene una concentración de tetralina correspondiente a una temperatura de saturación de 13,6°C, se conduce a través de un reactor a 150°C. El lecho de catalizador se compone de 200 mg (0,1 a 2,0 cm³ de densidad de 0,2 a 2,0 g/cm³) de catalizador en una fracción de tamiz de 30 - 60 de malla y se diluye con material inerte en el mismo tamaño de malla (a presión atmosférica y GHSV de 30 a 300 l/h). Los productos de reacción se analizaron en línea con un cromatógrafo de gases.

A partir de los análisis se calcula la conversión tetralina.

$$(\text{Conversión} = (\text{tetralina entrante} - \text{tetralina saliente}) / \text{tetralina entrante}).$$

Los resultados de los cálculos en una constante de velocidad k expresada como l/s·g (catalizador).

$$(k = - \text{GHSV} * (\ln (1-\text{conversión})) / \text{peso}).$$

La actividad del material que se utilizará en el procedimiento de la presente invención debe ser tal que la constante de velocidad a 150°C sea menor que 0,01 l/s·g catalizador. Esto significa en la práctica que la tetralina prácticamente no se hidrogena.

Esta característica de la presente invención corresponde en general a una capacidad de adsorción de hidrógeno de menos de 10 micromoles/g-catalizador medida con quimisorción estática de hidrógeno a 50°C (método ASTM D 3908-82).

Otra característica importante de la presente invención reside en que parte del níquel está presente como metal. Preferentemente esto es, como mínimo, el 10% en base atómica. El límite superior de la cantidad de níquel metálico se determina por el hecho de que no se produce la hidrogenación indeseada de la materia prima. Esta característica se determina en primer lugar por la constante de velocidad de tetralina y en una realización preferente por el requisito de que la superficie de níquel tiene una relación atómica de S a Ni de, como mínimo, 0,5.

Es bastante sorprendente que el procedimiento de la presente invención proporcione una buena eliminación, dado que la desulfuración en ausencia de hidrógeno con sólo un adsorbente de níquel no funciona, y la desulfuración con un adsorbente de níquel normal en la presencia de hidrógeno da como resultado una reacción descontrolada, dado que se produce la hidrogenación de la materia prima.

Es importante señalar que el procedimiento de la presente invención difiere esencialmente de los procedimientos de hidrodesulfuración (HDS) bien conocidos. En estos procedimientos, la materia prima que contiene azufre se trata con un catalizador totalmente sulfurado. Los compuestos que contienen azufre se hidrogenan sobre el catalizador y, en general, descomponen en sulfuro de hidrógeno, que se elimina posteriormente. Sobre una base atómica, la cantidad de azufre en el inicio del lecho de catalizador y al final, después del tratamiento de hidrogenación, es la misma. Contrariamente a éste, el procedimiento de la presente invención utiliza un adsorbente y da como resultado una disminución del contenido de azufre de la materia prima.

La presente invención es aplicable para la eliminación de compuestos de azufre contaminantes a partir de materias primas de hidrocarburos, más particularmente las materias primas descritas anteriormente.

La presente invención se puede utilizar incluso para el tratamiento de materias primas que contienen insaturaciones que no deben ser hidrogenadas. Se ha encontrado que el procedimiento de la presente invención da como resultado la eliminación eficaz de los compuestos de azufre contaminantes, sin hidrogenación de la materia prima. Sin embargo, en algunos casos, las condiciones pueden ser adaptadas para obtener la estabilización de una materia prima, tales como la eliminación de los precursores de goma (compuestos de tipo estireno), lo que requiere la hidrogenación de algunos componentes insaturados.

En la presente invención, el adsorbente se utiliza en combinación con un adsorbente de óxido metálico. El metal del adsorbente es un metal que forma sulfuros estables en las condiciones aplicadas en el procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre contaminantes a partir de materias primas de hidrocarburos. Este óxido metálico se puede utilizar bien en el adsorbente de níquel, tal como se describe en el documento US-A 5.482.616, aunque el adsorbente no necesariamente tiene que cumplir con todos los criterios de dicha invención. Por ejemplo, es posible utilizar mezclas físicas simples, que no cumplan los requisitos del tamaño de partícula de la misma.

El efecto es una eliminación de azufre mejorada y más fiable.

La eliminación de los compuestos de azufre contaminantes se lleva a cabo preferentemente a una presión parcial de hidrógeno que está comprendida entre 0,1 y 200 bar y, preferentemente, entre 10 y 75 bar y más en particular entre 30 y 50 bar. La temperatura está preferentemente entre 50 y 300°C, preferentemente, entre 100 y 200°C.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente con una LHSV entre 0,1 y 10 h⁻¹, mientras que la GHSV se encuentra preferentemente entre 50 y 5000 h⁻¹.

El adsorbente se puede preparar por un procedimiento en el que un material adsorbente de níquel pasivado que contiene níquel oxídico, opcionalmente sobre un soporte o en presencia de un promotor estructural, se reduce con hidrógeno a una temperatura entre 100 y 200°C, seguido de tratamiento de la superficie del material reducido con azufre o un compuesto de azufre, preferentemente en un disolvente inerte, para proporcionar el adsorbente de níquel tal como se define anteriormente en la presente memoria descriptiva. En el caso de que un adsorbente de níquel se prepare directamente a partir de un precursor de óxido de níquel, sin reducción y pasivación previa, tal como anteriormente, la temperatura de la reducción está preferentemente entre 100 y 500°C.

Los compuestos de azufre que se utilizarán son preferentemente compuestos de azufre aromáticos, tales como di-benzo-tiofeno, 2-metil tiofeno, benzotiofeno o dimetil tiofeno. Es posible utilizar además polvo de azufre y polisulfuro. Preferentemente, el tratamiento abarca precipitar S, un polisulfuro o un compuesto de S sobre el adsorbente de níquel, o impregnar el adsorbente de níquel con S, un polisulfuro o un compuesto de azufre. Es además una posibilidad la coprecipitación del catalizador incluyendo el azufre, tal como se describe en el documento US-A 5.223.470. Una ventaja de este último procedimiento es la actividad mejorada del adsorbente de níquel final. Este procedimiento incluye una etapa de coprecipitación de un precursor para el adsorbente a partir de una solución que contiene níquel, opcionalmente un soporte o material promotor precursor estructural disuelto o sólido y un compuesto de azufre, y la calcinación y/o pasivación del material precipitado.

Ejemplo de referencia 1

Se preparó por coprecipitación un adsorbente del 60% en peso de níquel sobre de sílice. El azufre se añadió en la etapa de precipitación en forma de sal de sulfuro. El precipitado se lavó con agua desionizada y se filtró. La torta de filtración se secó y se calcinó. El material calcinado se extruyó en trilóbulos de 1/16". Los materiales extruidos se secaron, se calcinaron y se redujeron/estabilizaron.

El producto es el adsorbente B y contenía el 60% en peso de Ni y el 2,75% en peso de azufre. El adsorbente B se evaluó en el ensayo de actividad de tetralina después de la reducción en hidrógeno a 425°C durante 2 horas y tuvo una constante de velocidad de 0,0085 l/s.g (catalizador) a 150°C. La cantidad de níquel metálico en el adsorbente fue del 30%, calculada sobre la cantidad total de níquel.

Ejemplo de referencia 2

Un producto extruido del 60% en peso de níquel (reducido y pasivado) se aplicó como el adsorbente base. Este material se cargó en un reactor y se trató con un disolvente parafínico que contenía 100 ppm de azufre como di-benzo-tiofeno. El adsorbente se trató a 150°C y presión de hidrógeno de 30 bar. A LHSV de 10 l/h; GHSV de 1.500 l/h el tratamiento se controló midiendo el contenido de DBT en el efluente. Una vez que el contenido de azufre del efluente y el contenido de azufre de la alimentación fueron constantes el tratamiento se consideró como terminado. A continuación, el adsorbente se secó. El adsorbente obtenido es el adsorbente A.

Se cargó el adsorbente A en un reactor de lecho fijo y se aplicó en la desulfuración de benceno. La alimentación contenía 4,0 ppm en peso de S como tiofeno. Las condiciones fueron las siguientes: LHSV 2 l/h; GHSV 500 l/h.

Los resultados a 170°C fueron los siguientes:

- Presión 10 bar
- 92,5% de eliminación o 308 ppb de S en el producto
- 5 Presión 20 bar
- 98,5% de eliminación o 59 ppb de S en el producto
- Presión 40 bar
- 99,6% de eliminación o 28 ppb de S en el producto
- 10 En las condiciones anteriores no se observó actividad de hidrogenación de benceno.

Ejemplo de referencia 3

- 15 Se cargó el adsorbente A en un reactor de lecho fijo y se aplicó en la desulfuración de benceno que contenía adicionalmente 1000 ppm en peso de estireno. El estireno es un componente típico en benceno crudo y provoca a menudo problemas de ensuciamiento, debido a la formación de polímero sobre la superficie del catalizador. La alimentación contenía 4,0 ppm en peso S como tiofeno.

Las condiciones fueron las siguientes: LHSV 2 l/h; GHSV 500 l/h

- 20 Los resultados a 150°C y 40 bar de presión son los siguientes:

- 25 Conversión de benceno 0%
- Conversión de estireno 100%
- Conversión de tiofeno 99,0%

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre tiofénicos contaminantes, a partir de materias primas de hidrocarburos, comprendiendo dicho procedimiento el poner en contacto la materia prima en presencia de hidrógeno con un adsorbente de níquel sulfurado, adsorbente cuya constante de velocidad para la actividad de hidrogenación de tetralina a 150°C es menor que 0,01 l/s-g catalizador, en el que en dicho adsorbente parte del níquel está presente en el forma metálica y en el que
- a. el adsorbente de níquel contiene además un óxido de un metal que forma sulfuros estables en las condiciones aplicadas en el procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre contaminantes de materias primas de hidrocarburos.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que las materias primas de hidrocarburos comprenden benceno y/o resinas de hidrocarburos.
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1-2, en el que, en base atómica, como mínimo el 10% del níquel está en forma metálica.
4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3, en el que la superficie de níquel tiene una relación atómica de S a Ni de, como mínimo, 0,5.
5. Procedimiento para la preparación de un adsorbente de níquel adecuado para su utilización en el procedimiento, según las reivindicaciones 1-4, en el que un material adsorbente de níquel pasivado que contiene níquel oxídico, opcionalmente sobre un soporte o en presencia de un promotor estructural, se reduce con hidrógeno a una temperatura entre 100 y 200°C, seguido por el tratamiento de la superficie del material reducido con azufre o un compuesto de azufre, para producir un adsorbente de níquel, adsorbente cuya constante de velocidad para la actividad de hidrogenación de tetralina a 150°C es menor de 0,01 l/s-g catalizador, y en el que en dicho adsorbente parte del níquel está presente en forma metálica.
6. Procedimiento para la preparación de un adsorbente de níquel adecuado para su utilización en el procedimiento, según las reivindicaciones 1-4, en el que un material adsorbente de níquel calcinado que contiene níquel oxídico, opcionalmente sobre un soporte o en presencia de un promotor estructural, se reduce con hidrógeno a una temperatura entre 100 y 500°C, seguido por el tratamiento de la superficie del material reducido con azufre o un compuesto de azufre, para producir un adsorbente de níquel, adsorbente cuya constante de velocidad para la actividad de hidrogenación de tetralina a 150°C es menor de 0,01 l/s-g catalizador, y en el que en dicho adsorbente parte del níquel está presente en forma metálica.
7. Procedimiento para la preparación de un adsorbente de níquel adecuado para su utilización en el procedimiento, según las reivindicaciones 1-4, comprendiendo dicho procedimiento la preparación de un adsorbente de níquel que contiene azufre, mediante la coprecipitación de un precursor para el adsorbente a partir de una solución que contiene níquel, opcionalmente un material precursor de soporte o promotor estructural, sólido o disuelto, y un compuesto de azufre, la calcinación y/o pasivación del material precipitado, seguido por la reducción del mismo con hidrógeno a una temperatura entre 100 y 500°C para producir un adsorbente de níquel, adsorbente cuya constante de velocidad para la actividad de hidrogenación de tetralina a 150°C es menor de 0,01 l/s-g catalizado r, y en el que en dicho adsorbente parte del níquel está presente en forma metálica.
8. Procedimiento, según las reivindicaciones 5-6, en el que el azufre o el compuesto de azufre está en un disolvente inerte.
9. Procedimiento, según las reivindicaciones 5-6, en el que dicho compuesto de azufre se selecciona del grupo de di-benzo-tiofeno, 2-metil tiofeno, benzotiofeno o dimetil tiofeno.
10. Procedimiento, según las reivindicaciones 5-7, en el que en base atómica, como mínimo el 10% del níquel está en forma metálica.
11. Procedimiento, según las reivindicaciones 5-10, en el que la superficie de níquel del adsorbente tiene una relación atómica de S a Ni de, como mínimo, 0,5.