

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 324**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)
B01J 23/83	(2006.01)
C10G 27/04	(2006.01)
B01J 23/80	(2006.01)
C10G 67/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2013 PCT/US2013/023861**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14109777**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2013 E 13705303 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2823021**

54 Título: **Procedimiento y aparato de desulfuración selectiva que integra la desulfuración y la hidrodesulfuración oxidativa en fase gaseosa para producir combustible diésel que tiene un nivel ultrabajo de compuestos organosulfurados**

30 Prioridad:

14.01.2013 US 201313741101

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2017

73 Titular/es:

SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (50.0%)
P.O. Box 5000
Dhahran 31311, SA y
BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS (50.0%)

72 Inventor/es:

BOURANE, ABDENNOUR;
KOSEOGLU, OMER, REFA;
ISMAGILOV, ZINFER;
YASHNIK, SVETLANA;
KERZHENTSEV, MIKHAIL y
PARMON, VALENTIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 606 324 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 y aparato de desulfuración selectiva que integra la desulfuración y la hidrodesulfuración oxidativa en fase gaseosa para producir combustible diésel que tiene un nivel ultrabajo de compuestos organosulfurados

5

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa integrados para reducir de manera eficiente el contenido en azufre de hidrocarburos.

Descripción de la técnica relacionada

La descarga a la atmósfera de compuestos de azufre durante el procesamiento y uso final de los productos de petróleo derivados de petróleo crudo ácido que contiene azufre plantea problemas de salud y ambientales. Las especificaciones sobre el contenido en azufre reducido rigurosas aplicables a combustible de transporte y otros productos de combustible han tenido un impacto sobre la industria del refinado, y es necesario que las refinadoras hagan inversiones de capital para reducir en gran medida el contenido en azufre en los gasóleos a 10 partes por millón en peso (ppm en peso) o menos. En los países industrializados, tales como Estados Unidos, Japón y los países de la Unión Europea, ya se ha exigido a las refinerías de combustible de transporte que produzcan combustibles de transporte ambientalmente limpios. Por ejemplo, en 2007 la Agencia de protección ambiental de Estados Unidos exigió que se redujera el contenido en azufre del combustible diésel para carretera en un 97 %, de 500 ppm en peso (diésel de contenido en azufre bajo) a 15 ppm en peso (diésel de contenido en azufre ultrabajo). La Unión Europea ha promulgado normas aún más restrictivas, que exigen que los combustibles diésel y gasolina vendidos en 2009 contengan menos de 10 ppm en peso de azufre. Otros países están siguiendo los pasos de los Estados Unidos y la Unión Europea y siguen adelante con regulaciones que exigirán a las refinerías que produzcan combustibles de transporte con un nivel de azufre ultrabajo.

Para seguir el ritmo de las tendencias recientes hacia la producción de combustibles de contenido en azufre ultrabajo, las refinadoras deben elegir entre los procedimientos o petróleos crudos que proporcionen una flexibilidad que garantice que se cumplan las especificaciones futuras con una inversión mínima de capital adicional, en muchos casos utilizando equipos existentes. Las tecnologías tales como hidrocrqueo e hidrotratamiento en dos etapas ofrecen soluciones a las refinadoras para la producción de combustibles de transporte limpios. Estas tecnologías están disponibles y se pueden aplicar a medida que se construyan nuevas instalaciones de producción de base.

Hay muchas unidades de hidrotratamiento instaladas en todo el mundo produciendo combustibles de transporte que contienen 500-3000 ppm en peso de azufre. Estas unidades se diseñaron para, y están funcionando en, condiciones relativamente suaves (es decir, presiones parciales de hidrógeno bajas de 30 kilogramos por centímetro cuadrado para gasóleos de destilación directa que hierven en el intervalo de 180 °C - 370 °C). Típicamente, se requiere un reequipamiento para modernizar estas instalaciones existentes para cumplir con las especificaciones sobre azufre medioambientales más restrictivas en los combustibles de transporte mencionados anteriormente. Sin embargo, debido a las necesidades de funcionamiento comparativamente más estrictas (es decir, mayor temperatura y presión) para obtener una producción de combustible limpio, el reequipamiento puede ser sustancial. El reequipamiento puede incluir uno o más de integración de reactores nuevos, incorporación de sistemas de purificación de gas para aumentar la presión parcial de hidrógeno, reingeniería de la configuración interna y los componentes de los reactores, utilización de composiciones de catalizador más activas, instalación de componentes de reactor mejorados para potenciar el contacto líquido-sólido, el aumento del volumen de reactor, y el aumento de la calidad de la materia prima.

Los compuestos que contienen azufre que están presentes típicamente en combustibles de hidrocarburos incluyen moléculas alifáticas, tales como sulfuros, disulfuros y mercaptanos, así como moléculas aromáticas, tales como tiofeno, benzotiofeno y sus derivados alquilados de cadena larga, y dibenzotiofeno y sus derivados de alquilo, tales como 4,6-dimetildibenzotiofeno. Las moléculas que contienen azufre aromáticas tienen un punto de ebullición mayor que las moléculas que contienen azufre alifáticas, y por consiguiente son más abundantes en fracciones con punto de ebullición mayor.

Además, ciertas fracciones de gasóleos poseen diferentes propiedades. La siguiente tabla ilustra las propiedades de gasóleos ligeros y pesados derivados de petróleo crudo ligero árabe:

60

Tabla 1

Nombre de materia prima		Ligero	Pesado
Relación de mezclado		-	-
Gravedad API	° -	37,5	30,5
Carbono	% en peso	85,99	85,89
Hidrógeno	% en peso	13,07	12,62
Azufre	% en peso	0,95	1,65
Nitrógeno	ppm en peso	42	225
Destilación ASTM D86			
IBP/5 %V	°C	189/228	147/244
10/30 %V	°C	232/258	276/321
50/70 %V	°C	276/296	349/373
85/90 %V	°C	319/330	392/398
95 %V	°C	347	
Especiación de azufre			
Compuestos organosulfurados que hierven a menos de 310 °C	ppm en peso	4591	3923
Dibenzotiofenos	ppm en peso	1041	2256
C ₁ -Dibenzotiofenos	ppm en peso	1441	2239
C ₂ -Dibenzotiofenos	ppm en peso	1325	2712
C ₃ -Dibenzotiofenos	ppm en peso	1104	5370

5 Como se ha expuesto anteriormente en la tabla 1, las fracciones de gasóleo ligeras y pesadas tienen un punto de un 85 % V de ASTM (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) D86 de 319 °C y 392 °C, respectivamente. Además, la fracción de gasóleo ligero contiene menos azufre y nitrógeno que la fracción de gasóleo pesado (un 0,95 % en peso de azufre, en comparación con un 1,65 % en peso de azufre y 42 ppm en peso de nitrógeno, en comparación con 225 ppm en peso de nitrógeno).

10 Se sabe que el corte de destilado medio que hierve en el intervalo de 170 °C - 400 °C contiene especies de azufre que incluyen tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y benzonaftotiofenos, con y sin sustituyentes alquilo. (Hua, et al., "Determination of Sulfur-containing Compounds in Diesel Oils by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with a Sulfur Chemiluminescence Detector," Journal of Chromatography A, 1019 (2003) pp. 101-109).

15 La especificación y el contenido en azufre de gasóleos ligeros y pesados se analizan convencionalmente mediante dos procedimientos. En el primer procedimiento, las especies de azufre se clasifican en base a los grupos estructurales. Los grupos estructurales incluyen un grupo que tiene compuestos que contienen azufre que hierven a menos de 310 °C, que incluyen dibenzotiofenos y sus isómeros alquilados, y otro grupo que incluye dibenzotiofenos sustituidos con metilo en 1, 2 y 3, indicado como C₁, C₂ y C₃, respectivamente. En base a este procedimiento, la fracción de gasóleo pesado contiene más moléculas de dibenzotiofeno alquiladas que los gasóleos ligeros.

25 En el segundo procedimiento de análisis del contenido en azufre de gasóleos ligeros y pesados, y en referencia a la FIG. 1, las concentraciones de azufre acumulativas se representan frente a los puntos de ebullición de los compuestos que contienen azufre para observar las variaciones y evoluciones de las concentraciones. Cabe destacar que los puntos de ebullición representados son los de los compuestos que contienen azufre detectados, en lugar del punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburos total. El punto de ebullición de los compuestos que contienen azufre clave que consisten en dibenzotiofenos, 4-metildibenzotiofenos y 4,6-dimetildibenzotiofenos también se muestran en la FIG. 1 por conveniencia. Las curvas de especificación de azufre acumulativas muestran
30 que la fracción de gasóleo pesado contiene un mayor contenido en compuestos que contienen azufre más pesados y

un menor contenido en compuestos que contienen azufre más ligeros en comparación con la fracción de gasóleo ligero. Por ejemplo, se encuentra que están presentes 5370 ppm en peso de C₃-dibenzotiofeno, y moléculas más voluminosas, tales como benzonaftotiofenos, en la fracción de gasóleo pesado, en comparación con 1104 ppm en peso en la fracción de gasóleo ligero. Por el contrario, la fracción de gasóleo ligero contiene un mayor contenido en compuestos que contienen azufre ligeros en comparación con el gasóleo pesado. Los compuestos que contienen azufre ligeros son estructuralmente menos voluminosos que los dibenzotiofenos y hierven a menos de 310 °C. Además, existe el doble de dibenzotiofenos sustituidos con alquilo C₁ y C₂ en la fracción de gasóleo pesado en comparación con la fracción de gasóleo ligero.

5 Los compuestos que contienen azufre ligeros en comparación con el gasóleo pesado. Los compuestos que contienen azufre ligeros son estructuralmente menos voluminosos que los dibenzotiofenos y hierven a menos de 310 °C. Además, existe el doble de dibenzotiofenos sustituidos con alquilo C₁ y C₂ en la fracción de gasóleo pesado en comparación con la fracción de gasóleo ligero.

10 Los compuestos que contienen azufre alifáticos se desulfuran más fácilmente (lábiles) usando procedimientos de hidrodesulfuración convencionales. Sin embargo, ciertas moléculas alifáticas altamente ramificadas pueden impedir la eliminación del átomo de azufre y son moderadamente más difíciles de desulfurar (refractarias) usando procedimientos de hidrodesulfuración convencionales.

15 Entre los compuestos aromáticos que contienen azufre, los tiofenos y benzotiofenos son relativamente fáciles de hidrodesulfurar. La adición de grupos alquilo a los compuestos de anillo aumenta la dificultad de hidrodesulfuración. Los dibenzotiofenos resultantes de la adición de otro anillo a la familia benzotiofeno son aún más difíciles de desulfurar, y la dificultad varía mucho de acuerdo con su sustitución con alquilo, siendo la sustitución di-beta la más difícil de desulfurar, justificando por tanto su denominación "refractarios". Estos sustituyentes beta impiden la exposición del heteroátomo al sitio activo del catalizador.

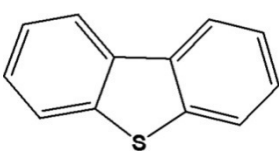
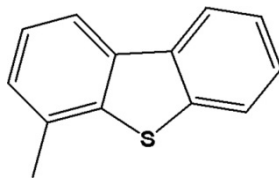
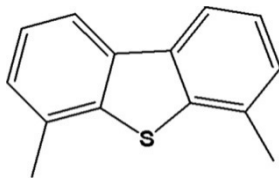
20 La eliminación económica de compuestos que contienen azufre refractarios es, por tanto, extremadamente difícil de lograr, y en consecuencia, la eliminación de compuestos que contienen azufre en combustibles de hidrocarburos a un nivel de azufre ultrabajo es muy costoso por las técnicas de hidrotratamiento actuales. Cuando las regulaciones anteriores permitían niveles de azufre de hasta 500 ppm en peso, había poca necesidad o incentivo para desulfurar más allá de las capacidades de hidrodesulfuración convencionales, y por lo tanto, no se seleccionaron compuestos que contienen azufre refractarios. Sin embargo, para cumplir las especificaciones de azufre más restrictivas, estos compuestos que contienen azufre refractarios se deben eliminar sustancialmente de las corrientes de combustibles de hidrocarburos.

25 La eliminación económica de compuestos que contienen azufre refractarios es, por tanto, extremadamente difícil de lograr, y en consecuencia, la eliminación de compuestos que contienen azufre en combustibles de hidrocarburos a un nivel de azufre ultrabajo es muy costoso por las técnicas de hidrotratamiento actuales. Cuando las regulaciones anteriores permitían niveles de azufre de hasta 500 ppm en peso, había poca necesidad o incentivo para desulfurar más allá de las capacidades de hidrodesulfuración convencionales, y por lo tanto, no se seleccionaron compuestos que contienen azufre refractarios. Sin embargo, para cumplir las especificaciones de azufre más restrictivas, estos compuestos que contienen azufre refractarios se deben eliminar sustancialmente de las corrientes de combustibles de hidrocarburos.

30 Las reactividades relativas de compuestos que contienen azufre basadas en sus velocidades de reacción de primer orden a 250 °C y 300 °C y presión parcial de hidrógeno sobre el catalizador Ni-Mo/alúmina de 40,7 kg/cm² y energías de activación, se dan en la tabla 2 (Steiner P. y Blekkan E.A., "Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a NiMo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components", Fuel Processing Technology, 79 (2002) pp. 1-12).

35 Las reactividades relativas de compuestos que contienen azufre basadas en sus velocidades de reacción de primer orden a 250 °C y 300 °C y presión parcial de hidrógeno sobre el catalizador Ni-Mo/alúmina de 40,7 kg/cm² y energías de activación, se dan en la tabla 2 (Steiner P. y Blekkan E.A., "Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a NiMo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components", Fuel Processing Technology, 79 (2002) pp. 1-12).

Tabla 2

Nombre	Dibenzotiofeno	4-metildibenzotiofeno	4,6-dimetildibenzotiofeno
Estructura			
Reactividad k a 250, s ⁻¹	57,7	10,4	1,0
Reactividad k a 300, s ⁻¹	7,3	2,5	1,0
Energía de activación E _a , kcal/mol	28,7	36,1	53,0

40 Como se desprende de la tabla 2, dibenzotiofeno es 57 veces más reactivo que 4,6-dimetildibenzotiofeno refractario a 250 °C. La reactividad relativa disminuye al aumentar la intensidad del funcionamiento. Con un aumento de temperatura de 50 °C, la reactividad relativa de dibenzotiofeno en comparación con 4,6-dibenzotiofeno disminuye a 7,3 de 57,7.

45 El desarrollo de procedimientos no catalíticos para la desulfuración de materias primas de destilado de petróleo se ha estudiado ampliamente, y ciertos enfoques convencionales basados en la oxidación de compuestos que contienen azufre se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. número 5,910,440; 5,824,207; 5,753,102; 3,341,448 y 2,749,284.

La desulfuración oxidativa como se aplica a destilados medios es atractiva por varias razones. En primer lugar, se usan normalmente condiciones de reacción suaves, por ejemplo, temperatura de temperatura ambiente hasta 200 °C y presión de 1 hasta 15 atmósferas, resultando de ese modo prioritaria en costes de inversión y funcionamiento razonables, especialmente para el consumo de hidrógeno, que generalmente es caro. Otro aspecto atractivo está relacionado con la reactividad de especies que contienen azufre altamente aromáticas. Esto es evidente, ya que la alta densidad electrónica en el átomo de azufre provocada por los anillos aromáticos ricos en electrones unidos, que se aumenta adicionalmente con la presencia de grupos alquilo adicionales en los anillos aromáticos, favorecerá su ataque electrófilo como se muestra en la tabla 3 (Otsuki, et al., "Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction," Energy & Fuels, 14 (2000) pp. 1232-1239). Sin embargo, la reactividad intrínseca de moléculas tales como 4,6-DMDBT debe ser sustancialmente mayor que la de dibenzotiofeno (DBT), que es mucho más fácil de desulfurar por hidrodesulfuración.

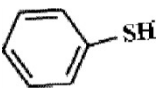
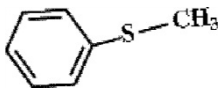
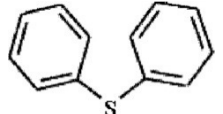
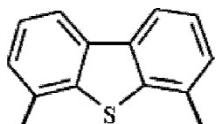
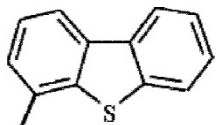
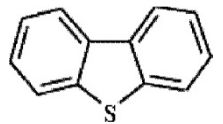
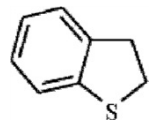
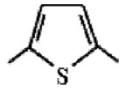


Tabla 3: Densidad electrónica de electrones de especies de azufre seleccionadas			
Compuesto de azufre	Fórmulas	Densidad electrónica	K (l/(mol.min))
Tiofenol		5,902	0,270
Sulfuro de metilfenilo		5,915	0,295
Sulfuro de difenilo		5,860	0,156
4,6-DMDBT		5,760	0,0767
4-MDBT		5,759	0,0627
Dibenzotiofeno		5,758	0,0460
Benzotiofeno		5,739	0,00574
2,5-Dimetiltiofeno		5,716	-

Tabla 3: Densidad electrónica de electrones de especies de azufre seleccionadas			
Compuesto de azufre	Fórmulas	Densidad electrónica	K (l/(mol.min))
2-Metiltiofeno		5,706	-
Tiofeno		5,696	-

Recientemente, se ha descrito el uso de catalizadores a base de cobalto y manganeso en la oxidación basada en aire de compuestos de azufre aromáticos de tipo DBT en sulfonas y/o sulfóxidos polares. Se describe una amplia serie de óxidos de metales de transición, que incluyen MnO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , NiO , MoO_3 y CO_3O_4 , o también compuestos que contienen metales de transición, tales como cromatos, vanadatos, manganatos, renatos, molibdatos y niobatos, pero los compuestos más activos y selectivos fueron los óxidos de manganeso y cobalto. Se demostró que los catalizadores que contienen óxidos de manganeso o cobalto proporcionaron una conversión de oxidación de un 80 % de DBT a 120 °C. Una ventaja de estos catalizadores es que el tratamiento de combustible tiene lugar en la fase líquida. El esquema de reacción general para el procedimiento de ODS sugerido es el siguiente: el compuesto de azufre R-S-R' se oxida a sulfona R-SO₂-R', y este último se puede descomponer con calor, para liberar SO₂ y R-R', mientras que deja atrás compuestos de hidrocarburos útiles que se pueden utilizar. Una temperatura recomendada es de 90 °C a 250 °C. Véase, la solicitud PCT n.º WO 2005/116169.

La actividad catalítica alta de los óxidos de manganeso y cobalto soportados por Al₂O₃ en la oxidación de compuestos de azufre a 130 °C - 200 °C y presión atmosférica se ha descrito por Sampanthar, et al., "A Novel Oxidative Desulfurization Process to Remove Refractory Sulfur Compounds from Diesel Fuel," Applied Catalysis B: Environmental, 63(1-2), 2006, pp. 85-93. Los autores muestran que, después de la extracción posterior de los productos de oxidación con un disolvente polar, el contenido en azufre en el combustible se redujo a 40-60 ppm en peso. La conversión de tiofenos aumentó con el tiempo y alcanzó su conversión máxima de 80-90 % en 8 horas. Se demostró que los compuestos de dibenzotiofeno trisustituídos fueron más fáciles de oxidar que los dibenzotiofenos monosustituídos. La reactividad oxidativa de compuestos S en diésel sigue el orden: dibenzotiofeno trisustituído con alquilo > dibenzotiofeno disustituído con alquilo > dibenzotiofeno monosustituído con alquilo > dibenzotiofeno. Estos resultados mostraron que los compuestos de azufre más refractarios en la hidrodesulfuración de diésel fueron más reactivos en la desulfuración oxidativa de combustible.

La patente de EE. UU. 5,969,191 describe un procedimiento termoquímico catalítico. Una etapa de reacción catalítica clave en el esquema de procedimiento termoquímico es la oxidación catalítica selectiva de compuestos organosulfurados (por ejemplo, mercaptano) a un intermedio químico valioso (por ejemplo, $CH_3SH + 2O_2 \rightarrow H_2CO + SO_2 + H_2O$) sobre ciertos catalizadores de óxido metálico de soporte (monocapa). El catalizador preferente empleado en este procedimiento consiste en un catalizador V₂O₅/TiO₂ especialmente diseñado que minimiza los efectos adversos de las limitaciones de transferencia de calor y masa que puedan dar lugar a la sobreoxidación del H₂CO deseado a CO_x y H₂O.

El procedimiento descrito más adelante por los inventores en la solicitud PCT n.º WO 2003/051798 implica poner en contacto compuestos de azufre heterocíclicos en una corriente de hidrocarburo, por ejemplo, en una materia prima de petróleo o producto de petróleo, en la fase gaseosa en presencia de oxígeno con un catalizador de óxido metálico de soporte, o con un catalizador de óxido metálico a granel para convertir al menos una parte de los compuestos de azufre heterocíclicos en dióxido de azufre y en productos oxigenados útiles, así como hidrocarburos deficientes en azufre y recuperar por separado los productos oxigenados por separado de una corriente de hidrocarburos con azufre sustancialmente reducido. La capa de óxido de metal catalítica soportada por el soporte de óxido de metal se basa en un metal seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Mo, Re, V, Cr, W, Mn, Nb, Ta, y mezclas de los mismos. Generalmente, es preferente un soporte de óxido de titanio, circonio, cerio, niobio, estaño o una mezcla de dos o más de estos. También se pueden usar catalizadores de óxido de metal a granel a base de molibdeno, cromo y vanadio. El contenido en azufre en el combustible podría ser menos de aproximadamente 30-100 ppm en peso. Es probable que se mantenga la velocidad espacial óptima por debajo de 4800 V/V/h y la temperatura será 50 °C - 200 °C.

La desulfuración oxidativa en fase vapor de diversos compuestos de azufre (tales como: COS, o CS₂, CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, tiofeno y 2,5-dimetiltiofeno) mediante el uso de catalizadores que contienen V₂O₅ tolerantes

al azufre en diferentes soportes se ha enseñado por Choi, S., et al., "Selective Oxidesulfurization of C1-Organosulf Compounds over Supported Metal Oxide Catalysts," Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 47(1):138-139 (2002) y Choi S., et al., "Vapor-phase Oxidesulfurization (ODS) of Organosulfur Compounds: Carbonyl Sulfide, Methyl Mercaptans and Thiophene", Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 49(2):514-515 (2004). En estos artículos, el gas de alimentación contenía 1000 ppm en peso de COS, o CS₂, CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, tiofeno y 2,5-dimetiltiofeno, un 18 % de O₂ en equilibrio de He. Los productos formados (formalina, CO, H₂, anhídrido maleico y SO₂) se controlaron por espectrometría de masas de reacción superficial a temperatura programada. Se demostró que la frecuencia de recambio para la oxidación de COS y CS₂ varía en aproximadamente un orden de magnitud dependiendo del soporte, en el orden CeO₂ > ZrO₂ > TiO₂ > Nb₂O₅ > Al₂O₃ - SiO₂.

Un catalizador común para la desulfuración oxidativa es carbón activado (Yu, et al., "Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid", Energy & Fuels, 19(2) pp. 447-452 (2005); Wu, et al., "Desulfurization of gaseous fuels using activated carbons as catalysts for the selective oxidation of hydrogen sulfide", Energy and Fuels, 19(5) pp. 1774-1782 (2005)). La aplicación de este procedimiento permite la eliminación de sulfuro de hidrógeno a partir de combustibles gaseosos a 150 °C por oxidación con aire (Wu, 2005) y también la eliminación de azufre de los combustibles diésel usando peróxido de hidrógeno (Yu, 2005). Cuanto mayor sea la capacidad de adsorción del carbono, mayor es su actividad en la oxidación de dibenzotiofeno.

Son conocidos varios procedimientos de desulfuración catalítica, por ejemplo, las patentes de EE. UU. números 7,749,376, 4,596,782, 3,945,914, y 2,640,010 y del documento WO 2011/115708.

No obstante, sigue existiendo una demanda de un procedimiento eficiente y eficaz adicional para la desulfuración de combustibles de hidrocarburos a un nivel de azufre ultrabajo.

Sumario de la invención

Los objetivos anteriores y otras ventajas se proporcionan por el procedimiento para la desulfuración de alimentaciones de hidrocarburos que contienen compuestos organosulfurados tanto refractarios como lábiles mediante hidrodeshulfuración suave de una corriente de combustible para eliminar los compuestos organosulfurados lábiles y desulfuración oxidativa en fase gaseosa de una fracción seleccionada para eliminar los compuestos organosulfurados refractarios.

Ninguna de las referencias anteriormente mencionadas describe un procedimiento adecuado y rentable para la desulfuración de fracciones de hidrocarburos combustibles con subprocedimientos y aparatos específicos para la selección de diferentes compuestos organosulfurados. En particular, los procedimientos convencionales no fraccionan una corriente de combustibles de hidrocarburos en fracciones que contienen diferentes clases de compuestos que contienen azufre con diferentes reactividades relativas a las condiciones de hidrodeshulfuración y desulfuración oxidativa. Convencionalmente, la mayoría de los enfoques someten toda la corriente de gasóleo a reacciones de oxidación, lo que requiere operaciones unitarias que se deben dimensionar de forma apropiada para acomodar el flujo del procedimiento completo.

Además, ninguna de estas referencias enseña o sugiere el uso de una composición catalítica descrita en el presente documento para la eliminación eficaz de compuestos que contienen azufre a partir de hidrocarburos en fase gaseosa en un procedimiento oxidativo.

En consecuencia, se proporcionan en el presente documento nuevos sistemas integrados de base o sistemas reequipados que pueden desulfurar corrientes de combustibles de hidrocarburos que contienen diferentes clases de compuestos que contienen azufre que tienen diferentes reactividades para producir combustibles de hidrocarburos con un nivel de azufre ultrabajo. El objetivo se logra integrando la hidrodeshulfuración suave y la desulfuración oxidativa en fase gaseosa de compuestos organosulfurados refractarios, y utilizando reacciones dirigidas por separado a las clases lábiles y refractarias de compuestos que contienen azufre. Estos sistemas proporcionan esta capacidad utilizando reacciones dirigidas por separado a las clases lábiles y refractarias de compuestos que contienen azufre. Estos sistemas nuevos o reequipados integran la hidrodeshulfuración suave y la desulfuración oxidativa en fase gaseosa de compuestos organosulfurados refractarios.

Como se usa en el presente documento en relación con el procedimiento de la presente invención, el término "compuestos organosulfurados lábiles" significa compuestos organosulfurados que se desulfuran fácilmente en condiciones de temperatura y presión de hidrodeshulfuración relativamente suaves, y el término "compuestos organosulfurados refractarios" significa compuestos organosulfurados que son relativamente más difíciles de desulfurar en condiciones de hidrodeshulfuración suaves.

Además, como se usa en el presente documento en relación con el procedimiento de la presente invención, los términos "hidrodeshulfuración suave" y "condiciones de funcionamiento suaves", cuando se usan en referencia a la hidrodeshulfuración de una corriente de destilados medios, es decir, que hierven en el intervalo de aproximadamente

180 °C a aproximadamente 370 °C, generalmente significan procedimientos de hidrodesulfuración que funcionan a: una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 400 °C, preferentemente de aproximadamente 320 °C a aproximadamente 380 °C; una presión de reacción de aproximadamente 20 bares (2000 kPa) a aproximadamente 100 bares (10 000 kPa), preferentemente de aproximadamente 30 bares (3000 kPa) a aproximadamente 60 bares (6000 kPa); una presión parcial de hidrógeno por debajo de aproximadamente 55 bares (5500 kPa), preferentemente de aproximadamente 25 bares (2500 kPa) a aproximadamente 40 bares (4000 kPa); una tasa de alimentación de aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹, preferentemente de aproximadamente 1,0 h⁻¹ a aproximadamente 4 h⁻¹; y una tasa de alimentación de hidrógeno de aproximadamente 100 litros de hidrógeno por litro de aceite (l/l) a aproximadamente 1000 l/l, preferentemente de aproximadamente 200 l/l a aproximadamente 300 l/l.

Los costes de hidrotreamiento se reducen al mínimo mediante el funcionamiento en condiciones de temperatura y presión relativamente suaves. La desulfuración profunda de combustibles de hidrocarburos de acuerdo con la presente invención optimiza eficazmente el uso de procedimientos integrados, combinando la hidrodesulfuración suave y la desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa. Las refinadoras pueden adaptar fácilmente los equipos de hidrodesulfuración existentes y ejecutar dichos equipos en condiciones de funcionamiento suaves. En consecuencia, los combustibles de hidrocarburos se desulfuran de forma económica a un nivel ultrabajo.

Una desulfuración profunda de corrientes de alimentación de hidrocarburos se logra en primer lugar mediante evaporación instantánea de una corriente de hidrocarburos a una temperatura de punto de corte objetivo para obtener dos fracciones. Una primera fracción contiene compuestos organosulfurados refractarios, incluyendo 4,6-dimetildibenzotiofeno y sus derivados, que hierven a, o por encima de la temperatura de punto de corte objetivo. Una segunda fracción que hierve por debajo de la temperatura de punto de corte objetivo está sustancialmente libre de compuestos refractarios que contienen azufre. La segunda fracción se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración en una zona de reacción de hidrodesulfuración que funciona a condiciones suaves para reducir la cantidad de compuestos organosulfurados, principalmente compuestos organosulfurados lábiles, a un nivel ultrabajo. La primera fracción se pone en contacto con un agente oxidante gaseoso sobre un catalizador de oxidación en una zona de reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa para convertir los compuestos organosulfurados refractarios en hidrocarburos y SO_x. El subproducto SO_x se elimina del líquido mediante un sistema de separación que incluye separadores gas líquido y/o separadores por extracción y/o columnas de destilación y/o membranas. El procedimiento produce una corriente de producto de hidrocarburo que contiene un nivel ultrabajo de compuestos organosulfurados.

La inclusión de una columna de evaporación instantánea en un sistema y procedimiento integrado que combinan la hidrodesulfuración y la desulfuración oxidativa en fase gaseosa permite un reparto de las diferentes clases de compuestos que contienen azufre de acuerdo con sus respectivos factores de reactividad, optimizando así la utilización de los diferentes tipos de procedimientos de desulfuración y dando como resultado, por tanto, un procedimiento más rentable. El coste de hidrotreamiento se reduce al mínimo mediante el funcionamiento en condiciones de temperatura y presión relativamente suaves. El flujo volumétrico/másico a través de la zona de reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa también se reduce, ya que solo la fracción de la corriente de alimentación original que contiene los compuestos que contienen azufre refractarios se somete al procedimiento de oxidación catalítica en fase gaseosa. Como resultado, se minimiza la capacidad de equipos necesarios y, en consecuencia, tanto el coste de capital de equipos como los costes de funcionamiento. Además, la corriente de hidrocarburos total no se somete a las reacciones de oxidación catalítica en fase gaseosa, evitando así la oxidación innecesaria de compuestos organosulfurados que se desulfuran de otro modo usando hidrodesulfuración suave.

Además, la calidad del producto se mejora mediante el procedimiento integrado descrito en el presente documento ya que se evitan reacciones secundarias no deseadas asociadas con la oxidación de la totalidad de la corriente de alimentación bajo condiciones en general muy duras.

Breve descripción de los dibujos

El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada de modos de realización preferentes de la invención se entenderán mejor cuando se leen conjuntamente con los dibujos adjuntos. Con el fin de ilustrar la invención, se muestran en los dibujos modos de realización que son preferentes en la actualidad. Se debe entender, sin embargo, que la invención no se limite a las disposiciones precisas mostradas.

La FIG. 1 es un gráfico que muestra concentraciones de azufre acumulativas representadas frente a puntos de ebullición de tres compuestos tiofénicos;

La FIG. 2 es un diagrama esquemático de un sistema y procedimiento de desulfuración integrada; y

las FIGs. 3A y 3B son mecanismos de reacción de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa postulados.

Descripción detallada de la invención

Se proporciona un procedimiento de desulfuración integrado para producir combustibles de hidrocarburos con niveles ultrabajos de compuestos organosulfurados. El procedimiento incluye las siguientes etapas:

5 a. La evaporación instantánea de la materia prima de hidrocarburo a una temperatura de punto de corte objetivo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 360 °C, preferentemente de aproximadamente 340 °C, para obtener dos fracciones. Las dos fracciones contienen diferentes clases de compuestos organosulfurados que tienen diferentes reactividades cuando se someten a procedimientos de hidrodesulfuración y desulfuración oxidativa.

10 b. Los compuestos organosulfurados en la fracción que hierve por debajo de la temperatura de punto de corte objetivo son principalmente compuestos organosulfurados lábiles, incluyendo moléculas alifáticas tales como sulfuros, disulfuros, mercaptanos, y ciertos compuestos aromáticos tales como tiofenos y derivados de alquilo de tiofenos. Esta fracción se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración en una zona de reacción de hidrodesulfuración bajo condiciones de funcionamiento suaves para eliminar los compuestos organosulfurados.

15 c. Los compuestos organosulfurados en la fracción que hierve a o por encima de la temperatura de punto de corte objetivo son principalmente compuestos organosulfurados refractarios, incluyendo moléculas aromáticas, tales como ciertos benzotiofenos (por ejemplo, benzotiofenos alquilados de cadena larga), dibenzotiofeno y derivados de alquilo, por ejemplo, 4,6-dimetildibenzotiofeno. Esta fracción se pone en contacto en fase gaseosa con un oxidante gaseoso sobre un catalizador de oxidación en una zona de reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa para convertir los compuestos organosulfurados en hidrocarburos libres de azufre y SO_x.

20 d. El subproducto SO_x se elimina posteriormente en una zona de separación de los productos líquidos mediante un aparato que incluye separadores de gas-líquido y/o separadores por extracción y/o columnas de destilación y/o membranas.

25 e. La corriente resultante de la zona de reacción de hidrodesulfuración y la corriente de contenido en azufre bajo de la zona de separación se pueden recombinar para producir un producto de hidrocarburos de nivel de azufre ultrabajo, por ejemplo, un producto de combustible diésel de intervalo completo.

30 En referencia ahora a la FIG. 2, se ilustra de forma esquemática un aparato de desulfuración integrado 6. El aparato 6 incluye una columna de evaporación instantánea 9, una zona de reacción de hidrodesulfuración 14, una zona de reacción de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa 16 y una zona de separación 18. Se introduce una corriente de hidrocarburos 8 en la columna de evaporación instantánea 9 y se fracciona a una temperatura de punto de corte objetivo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 360 °C, y en ciertos modos de realización a aproximadamente 340 °C, en dos corrientes 11 y 12.

35 Se pasa la corriente 11 que hierve por debajo de la temperatura de punto de corte objetivo a la zona de reacción de hidrodesulfuración 14 y se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración y una corriente de alimentación de hidrógeno 13. Puesto que los compuestos organosulfurados refractarios están generalmente presentes en concentraciones relativamente bajas, en todo caso, en esta fracción, la zona de reacción de hidrodesulfuración 14 se puede hacer funcionar en condiciones suaves.

40 La corriente de hidrocarburos resultante 15 contiene un nivel ultrabajo de compuestos organosulfurados, es decir, menos de 15 ppm en peso, ya que se eliminan sustancialmente todos los compuestos organosulfurados alifáticos y tiofenos, benzotiofenos y sus derivados que hierven por debajo de la temperatura del punto de corte objetivo. La corriente 15 se puede recuperar por separado o en combinación con la parte (20a) que hierve a o por encima de la temperatura de punto de corte objetivo que se ha sometido a la zona de reacción de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa 16.

45 La corriente 12 que hierve a o por encima de la temperatura de punto de corte objetivo se introduce en la zona de reacción de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa 16 para ponerse en contacto con un agente oxidante gaseoso y un catalizador oxidante. El agente oxidante gaseoso puede ser un oxidante, tal como óxidos de nitrógeno, oxígeno, aire, o combinaciones de los mismos. La fracción de mayor punto de ebullición 12, el agente oxidante gaseoso y el catalizador de oxidación se mantienen en contacto durante un período de tiempo que es suficiente para completar las reacciones de ruptura de los enlaces C-S. En la zona de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa 16, al menos una parte sustancial de los compuestos que contienen azufre aromáticos y sus derivados que hierven a o por encima del punto de corte objetivo se convierten en SO_x.

50 La corriente 17 de la zona de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa 16 se pasa a la zona de separación 18 para eliminar el SO_x como corriente de gas de descarga 19 y obtener una corriente de hidrocarburo 20 que contiene un nivel ultrabajo de azufre, es decir, menos de 15 ppm en peso.

55 La corriente 20a se puede recuperar sola o en combinación con la corriente 15 para obtener un producto de

hidrocarburo 21 que contiene un nivel ultrabajo de azufre. En modos de realización alternativos, se pueden recuperar los productos por separado.

5 Además, si el contenido en azufre de los productos de la zona de desulfuración oxidativa sigue siendo alto y es necesario reducirlo aún más, se puede reciclarlo como corriente 20b de vuelta a la zona de hidrotratamiento 14.

10 En general, el catalizador de oxidación se puede seleccionar de uno o más catalizadores homogéneos o heterogéneos que tienen metales del grupo IB, IIB, IIIB y IIIA de la tabla periódica, incluyendo los seleccionados del grupo que consiste en Cu, Ce, Zn y Al.

15 Las composiciones catalíticas en fase gaseosa descritas en el presente documento se fabrican preparando una solución acuosa de los nitratos de Cu, Zn y Al, y, opcionalmente, Ce, y a continuación, combinando esta solución con una solución alcalina acuosa que contiene NaOH, y/o uno o más de entre $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 y NH_4CO_3 .

20 Estas soluciones se combinan a una temperatura que puede variar de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 65 °C, y a un pH en el intervalo de desde aproximadamente 6,5 a aproximadamente 14. Los hidróxidos, carbonatos, e/o hidroxicarbonatos resultantes precipitan, se filtran, se lavan y se secan durante al menos diez horas a una temperatura de al menos 100 °C. El material seco resultante se calcina a continuación durante aproximadamente 2-4 horas a una temperatura de al menos 450 °C para formar las composiciones descritas en los ejemplos 2-12. El precipitado se puede envejecer antes de la filtración y el lavado, como se explica en los ejemplos.

25 Las composiciones catalíticas comprenden óxidos de Cu, Zn y Al en intervalos de porcentajes en peso definidos y, opcionalmente, Ce. Los porcentajes en peso están en el intervalo de desde un 5 a un 20 por ciento en peso de ZnO, de un 10 a un 50 por ciento en peso de CuO, y de un 20 a un 70 por ciento en peso de Al_2O_3 . Cuando está presente Ce_2O_3 , su cantidad está en el intervalo de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de la composición. Las composiciones presentan una fase amorfa de rayos X con óxidos de Zn, Cu y opcionalmente de Ce altamente dispersos.

30 La estructura mencionada anteriormente tiene la fórmula química $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, que está de acuerdo con la fórmula estándar para espinelas, es decir, " MAl_2O_4 ", donde "M" significa un metal o combinación de metales. Dentro de la espinela, el ZnO y CuO están presentes como cristales altamente dispersados. Si está presente Ce_2O_3 , es en forma de partículas, variando el diámetro de las partículas de 5 nm a 10 nm. En ciertos modos de realización, x está en el intervalo de desde 0,1 a 0,6, y, en otros modos de realización de 0,2 a 0,5.

35 Las composiciones descritas en el presente documento preferentemente son de naturaleza granulada, y se pueden formar en diversas formas, tales como cilindro, esfera, trilóbulo o cuadrilóbulo. Los gránulos de las composiciones tienen preferentemente diámetros que varían de 1 mm a 4 mm.

40 Las composiciones tienen áreas de superficie específicas en el intervalo de desde 10 m²/g a 100 m²/g, en ciertos modos de realización de 50 m²/g a 100 m²/g, con poros que varían de 8 nm a 12 nm, en ciertos modos de realización de 8 nm a 10 nm. Los porcentajes en peso están en el intervalo de desde 20-45 para CuO, de 10-20 a ZnO, y de 20-70 para Al_2O_3 , en ciertos modos de realización de 30-45 para CuO, de 12-20 para ZnO, y de 20-40 para Al_2O_3 .

45 Las composiciones catalíticas se usan en reactores tales como lechos fijos, lechos en ebullición, lechos en movimiento o lechos fluidizados.

50 Con frecuencia es deseable formar materiales compuestos de la composición catalítica, y esto se hace preferentemente añadiendo un aglutinante a las composiciones antes de la calcinación. El aglutinante puede ser, por ejemplo, poli(óxido de etileno), poli(alcohol vinílico), pseudoboehmita de aluminio, gel de sílice, o mezclas de los mismos. El aglutinante se puede añadir en cantidades que varían de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso del precipitado. La mezcla resultante se puede extrudir a través de, por ejemplo, un colorante en formación, y después secar, preferentemente a temperatura ambiente durante 24 horas, seguido de secado a aproximadamente 100 °C durante 2-4 horas. El producto de extrusión se calienta entonces lentamente, por ejemplo, aumentando las temperaturas en 2-5 °C cada minuto hasta que se alcanza una temperatura de 500 °C, seguido de calcinaciones a 500 °C durante 2-5 horas.

60 En ciertos modos de realización, la material prima, es decir, el hidrocarburo que contiene azufre, variará, pero preferentemente es una con un punto de ebullición por encima de 36 °C, y en ciertos modos de realización por encima de 565 °C. En otros modos de realización, la corriente de alimentación de hidrocarburos es un gasóleo de destilación directa que hierve en el intervalo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 450 °C, que típicamente contiene hasta aproximadamente un 2 % en peso de azufre, aunque un experto en la técnica apreciará que otras corrientes de hidrocarburos se pueden beneficiar de la práctica del sistema y del procedimiento de la presente invención.

Las condiciones de funcionamiento de la zona de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa 16 incluye una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) en el intervalo de desde 1 h^{-1} a 20 h^{-1} , en ciertos modos de realización de 5 h^{-1} a 15 h^{-1} , y en otros modos de realización de 8 h^{-1} a 10 h^{-1} ; una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) en el intervalo de desde 1000 h^{-1} a $20\,000 \text{ h}^{-1}$, en ciertos modos de realización de 5000 h^{-1} a $15\,000 \text{ h}^{-1}$, y en otros modos de realización de 5000 h^{-1} a $10\,000 \text{ h}^{-1}$; una presión de funcionamiento en el intervalo de desde aproximadamente 1 bar (100 kPa) a aproximadamente 30 bares (3000 kPa), en ciertos modos de realización de aproximadamente 1 bar (100 kPa) a aproximadamente 10 bares (1000 kPa) y en otros modos de realización de aproximadamente 1 bar (100 kPa) a aproximadamente 5 bares (500 kPa); una temperatura de funcionamiento en el intervalo de desde aproximadamente $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $600 \text{ }^\circ\text{C}$, en ciertos modos de realización de aproximadamente $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $550 \text{ }^\circ\text{C}$, y en otros modos de realización de aproximadamente $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$. La proporción molar de O_2 : C es generalmente de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:10, en ciertos modos de realización de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 01:10 y en otros modos de realización de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 01:10. La proporción molar de O_2 : S es generalmente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 150:1, en ciertos modos de realización de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 100:1, y en otros modos de realización de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 50:1.

La zona de reacción de hidrodesulfuración funciona bajo condiciones suaves. Como se entenderá por un experto en la técnica, las condiciones de funcionamiento "suaves" son relativas y el intervalo de condiciones de funcionamiento depende de la materia prima que se esté procesando. De acuerdo con el sistema descrito en el presente documento, estas condiciones de funcionamiento suaves, como se usan en conjunción con el hidrot ratamiento de una corriente de destilado medio, es decir, que hierve en el intervalo de desde aproximadamente $180 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $370 \text{ }^\circ\text{C}$, incluyen: una temperatura en el intervalo de aproximadamente $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $400 \text{ }^\circ\text{C}$, en ciertos modos de realización de aproximadamente $320 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $380 \text{ }^\circ\text{C}$; una presión de reacción en el intervalo de desde aproximadamente 20 bares (2000 kPa) a aproximadamente 100 bares (10 000 kPa), en ciertos modos de realización de aproximadamente 30 bares (3000 kPa) a aproximadamente 60 bares (6000 kPa); una presión parcial de hidrógeno de por debajo de aproximadamente 55 bares (5500 kPa), en ciertos modos de realización de aproximadamente 25 bares (2500 kPa) a aproximadamente 40 bares (4000 kPa); una tasa de alimentación en el intervalo de aproximadamente $0,5 \text{ h}^{-1}$ a aproximadamente 10 h^{-1} ; en ciertos modos de realización desde aproximadamente $1,0 \text{ h}^{-1}$ a aproximadamente 4 h^{-1} ; y una tasa de alimentación de hidrógeno en el intervalo de desde aproximadamente 100 litros de hidrógeno por litro de aceite (l/l) a aproximadamente 1000 l/l, en ciertos modos de realización de aproximadamente 200 l/l a aproximadamente 300 l/l.

El catalizador de hidrodesulfuración puede ser, por ejemplo, una base de alúmina que contiene cobalto y molibdeno, o níquel y molibdeno.

Aunque sin desear quedar ligados a la teoría, el aparato y procedimiento para la reducción de los niveles de azufre de corrientes de hidrocarburos descritos en el presente documento incluyen la integración de hidrodesulfuración suave con una zona de reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa, en la que los compuestos organosulfurados refractarios se desulfuran rompiendo los enlaces C-S como se muestra en la FIG. 3A y/o en la FIG. 3B. El azufre en las moléculas de hidrocarburo se convierte en SO_x y se purga del sistema en la fase gaseosa a través de evaporación instantánea.

El presente procedimiento y sistema ofrecen claras ventajas en comparación con los procedimientos convencionales para la desulfuración profunda de combustible de hidrocarburo. La adición de una columna de evaporación instantánea en el procedimiento de la invención que integra una zona de hidrodesulfuración y una zona de desulfuración oxidativa catalítica en fase gaseosa usa unidades de bajo coste en ambas zonas, así como condiciones más favorables en la zona de hidrodesulfuración, es decir, presión y temperatura más suaves y consumo de hidrógeno reducido. Solo la fracción que hierve a o por encima de la temperatura de punto de corte objetivo se oxida en fase gaseosa para convertir los compuestos que contienen azufre refractarios en SO_x . Los procedimientos tradicionales oxidan primero los compuestos organosulfurados a sulfóxidos y sulfonas y luego los eliminan de la mezcla de hidrocarburos. El sistema descrito en el presente documento rompe de forma selectiva los enlaces C-S en los compuestos organosulfurados para producir hidrocarburos de contenido en azufre bajo y SO_x . Esto da como resultado una desulfuración más rentable de combustibles de hidrocarburos, en particular, la eliminación de los compuestos que contienen azufre refractarios, logrando así de forma eficiente y económica productos de combustible de contenido en azufre ultrabajo. Además, los costes de funcionamiento altos y las reacciones secundarias no deseadas que pueden afectar negativamente a ciertas características del combustible se evitan usando el procedimiento y aparato descritos en el presente documento.

60 Ejemplos

Ejemplo 1

Se fraccionó un gasóleo en una columna de destilación atmosférica para dividir el gasóleo en dos fracciones: se obtuvieron una fracción de gasóleo ligero (LGO) que hierve a $340 \text{ }^\circ\text{C}$ y menos, con rendimiento de un 92,6 % en

5 peso y una fracción de gasóleo pesado (HGO) que hierve a 340 °C y más, con rendimiento de un 7,4 % en peso. El LGO que hierve a 340 °C o menos, cuyas propiedades se presentan en la tabla 4, se sometió a hidrodesulfuración en un recipiente de hidrotatamiento usando un catalizador de alúmina promovido con los metales cobalto y molibdeno a una presión parcial de hidrógeno de 30 kg/cm² en la salida del reactor, una temperatura de lecho promedio en peso ponderadas de 335 °C, una velocidad espacial horaria de líquido de 1,0 h⁻¹ y una tasa de alimentación de hidrógeno de 300 l/l. El contenido en azufre del gasóleo se redujo a 10 ppm en peso de 6250 ppm en peso.

10

Tabla 4 Propiedades de gasóleo, LGO y HGO

	Unidad	Gasóleo	LGO	HGO
Rendimiento	% en peso	100	92,6	7,4
Azufre	% en peso	0,72	0,625	1,9
Densidad	g/cc	0,82	0,814	0,885
Destilación ASTM D86				
5 %	°C	138	150	332
10 %	°C	166	173	338
30 %	°C	218	217	347
50 %	°C	253	244	355
70 %	°C	282	272	363
90 %	°C	317	313	379
95 %	°C	360	324	389

15 La fracción de HGO contenía compuestos que contienen azufre diaromáticos (benzotiofenos) y compuestos que contienen azufre triaromáticos (dibenzotiofenos) siendo este último la especie más abundante (~ 80 %) de acuerdo con la especiación mediante una cromatografía de gases bidimensional equipada con un detector fotométrico de llama. Otro análisis por cromatografía de gases integrado con una espectroscopia de masas mostró que los compuestos de benzotiofeno están sustituidos con cadenas de alquilo equivalentes a cuatro y más grupos metilo.

20 La fracción de HGO, cuyas propiedades se presentan en la tabla 4, se sometió a la desulfuración oxidativa en fase gaseosa usando un catalizador oxidante gaseoso a 450 °C, 1 atmósfera de presión, WHSV de 6 h⁻¹ y GHSV de 2084 h⁻¹ sobre un catalizador de Cu-Zn-Al. El contenido en azufre de la capa oleosa se redujo a 11 400 ppm en peso de 19 000 ppm en peso. La corriente de LGO hidrodesulfurada y la corriente de HGO oxidada gaseosa se combinaron para obtener un producto diésel con 857 ppm en peso de azufre.

25 Ejemplos 2-13

Se proporcionan los ejemplos 2-13 que describen procedimientos para preparar el material de catalizador de desulfuración oxidativa en fase gaseosa (2-12) y pruebas que usan esos catalizadores (13).

30 Ejemplo 2

Se disolvieron 37,5 g de Cu(NO₃)₂ (0,2 moles), 13,3 g de Zn(NO₃)₂ (0,07 moles) y 50,1 g de Al(NO₃)₃ (0,235 moles) en 500 ml de agua destilada para formar lo que se denomina a continuación en el presente documento "solución A". El pH de la solución era de 2,3.

35 De forma similar, se disolvieron 19,08 g de Na₂CO₃ (0,18 moles) y 36 g de NaOH (0,9 moles) en 600 ml de agua destilada, para producir la "solución B", que tenía un pH de 13,7.

40 Se calentó la solución A a 65 °C y se añadió la solución B a la solución A a una tasa de aproximadamente 5 ml/minuto con agitación constante, hasta que se añadió toda la solución B. La mezcla resultante tenía un pH de 11,0. Se formó un precipitado que se envejeció durante 6 horas a 65 °C. Se enfrió la solución a temperatura ambiente y se filtró con un embudo Buchner. Se lavó el precipitado con agua destilada. El análisis del precipitado mostró que casi todo (aproximadamente un 99 %) del Cu, Zn y Al se separó por precipitación de la solución.

A continuación, se secó el precipitado a 110 °C durante 12 horas. El material seco tenía un color marrón oscuro. Después del secado, se calcinó a 500 °C durante 2 horas.

5 El producto calcinado contenía un 36 % en peso de Cu elemental, un 12,1 % en peso de Zn elemental, un 14,2 % en peso de Al elemental y un 0,02 % en peso de Na elemental. (En todos los ejemplos que siguen, se da el porcentaje en peso en términos del elemento puro, en lugar del óxido.) Para determinar el porcentaje en peso del óxido en la composición, se divide la cantidad de elemento entre su peso molecular, se multiplica por el peso molecular del óxido, y luego se normaliza al 100 %. Como ejemplo, para la composición descrita en el presente documento, se divide el % en peso de Cu (36) entre el peso molecular de Cu, que es de 63,54 para proporcionar 0,567. Esto se multiplica por el peso molecular de CuO, que es de 79,54 para proporcionar 45,07. Cuando se llevan a cabo operaciones similares sobre las cantidades de Zn y Al, se obtienen valores de 15,56 y 53,66, respectivamente, que se normalizan a un 39,43 % en peso de CuO, a un 13,61 % de ZnO, y a un 46,95 % en peso de Al₂O₃.

15 La proporción atómica de Cu:Zn:Al fue de 3:1:2,8. El producto tenía un área de superficie específica de 94 m²/g, un volumen de poro de 0,24 cm³/g, y un diámetro de poro promedio de 9,5 nm. Presentó CuO y ZnO altamente dispersados, con una fase amorfa de rayos X. "Fase de óxido amorfo de rayos X", como se usa en el presente documento significa que, cuando se observó a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución ("HRTEM"), se observaron partículas cristalinas que variaban de 2-10 nm, y normalmente 2-5 nm. Los parámetros de red eran muy próximos a los de las espinelas y su composición química que se encontró por EDX correspondía a la fórmula Cu_{0,3}Zn_{0,7}Al₂O₄.

20 Ejemplo 3

25 Se preparó una muestra de 500 ml de la solución A de acuerdo con el procedimiento en el ejemplo 2.

Se disolvieron 96,1 g de (NH₄)₂CO₃ (1 mol) en 600 ml de agua destilada para producir la "solución C", que tiene un pH de 8,7.

30 Se calentó la solución A a 65 °C, y se añadió gradualmente la solución C a la solución A, con agitación constante. La solución combinada tenía un pH de 7,6.

Tras la combinación de las soluciones A y C, se formó un precipitado, que se envejeció durante 1 hora a 65 °C. Se filtró el precipitado de la misma forma que el precipitado del ejemplo 2, y luego se lavó con agua destilada a temperatura ambiente. El análisis mostró que aproximadamente un 99 % de Zn y Al de la solución y un 80-85 % de Cu pasaron al precipitado.

35 El precipitado se secó, como en el ejemplo 2, y después se calcinó a 500 °C durante 4 horas.

40 El compuesto resultante contenía un 26,3 % en peso de Cu elemental, un 15,8 % en peso de Zn elemental, un 22,3 % en peso de Al elemental, y la proporción atómica de Cu:Zn:Al era de 1,7:1:3,5. El compuesto tenía una superficie específica de 82 m²/g, un volumen de poro de 0,29 cm³/g y un diámetro de poro promedio de 12 nm. Presentó una fase de óxido amorfo de rayos X (Cu_{0,45}Zn_{0,55}Al₂O₄), y CuO altamente disperso, que contenía menos de un 50 % del cobre total.

45 Ejemplo 4

Se preparó una muestra de 500 ml de la solución A de acuerdo con el procedimiento en el ejemplo 2.

50 Se disolvieron 47,7 g (0,45 moles) de Na₂CO₃ y 18 g (0,45 moles) de NaOH en 600 ml de agua destilada, para producir la solución B con un pH de 13,4.

Se calentó la solución A a 50 °C, y se añadió gradualmente la solución B, a una tasa de 4 ml/min, con agitación constante. La solución resultante tenía un pH de 10,0.

55 Se formó un precipitado y se envejeció durante 2 horas a 50 °C. El precipitado se filtró y se lavó con agua destilada a temperatura ambiente. Después del lavado, se analizó el precipitado y se encontró que contenía aproximadamente un 99 % del Cu, Zn y Al de la cantidad contenida inicialmente en la solución, y una cantidad alta de Na.

60 Después del secado a temperatura ambiente durante 12 horas, y a continuación durante 12 horas a 110 °C, se calcinó el precipitado de color marrón oscuro a 500 °C durante 2 horas.

65 El producto resultante contenía un 40,5 % en peso de Cu elemental, un 13,3 % en peso de Zn elemental, un 13,8 % en peso de Al elemental y un 0,47 % en peso de Na elemental. La proporción atómica de los componentes Cu:Zn:Al era de 3,1:1:2,5. La composición tenía un área de superficie específica de 62 m²/g, un volumen de poro de 0,15 cm³/g, y un diámetro de poro promedio de 8,7 nm. Al igual que con los ejemplos anteriores, la composición

presentó una fase de óxido amorfo de rayos X ($\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$), y una fase cristalina altamente dispersada que contenía la mayor parte del Cu.

Ejemplo 5

Se siguieron las etapas del ejemplo 2, pero el precipitado se filtró en caliente y sin envejecimiento. La composición calcinada contenía un 40,2 % en peso de Cu elemental, un 9,7 % en peso de Zn elemental, un 17,2 % en peso de Al elemental, y un 0,22 % en peso de Na elemental. La proporción atómica de Cu:Zn:Al era de 4,2:1:4,3. El área de superficie específica fue de $75 \text{ m}^2/\text{g}$, y el volumen de poro fue de $0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$. El diámetro de poro promedio fue de 12,5 nm. La composición de la fase fue de fases cristalinas altamente dispersadas de CuO , ZnO y Al_2O_3 .

Ejemplo 6

En este ejemplo, se siguió el ejemplo 3, excepto que se añadieron además 0,18 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($5,5 \times 10^{-4}$ moles) a la preparación de la solución A. Después de que se formara el precipitado, se envejeció durante 6 horas a 55°C . El análisis de la composición calcinada mostró un 20,9 % en peso de Cu elemental, un 17,1 % en peso de Zn elemental, un 23,9 % en peso de Al elemental y un 0,5 % en peso de Ce elemental. La proporción atómica de Cu:Zn:Ce:Al era de 3,0:1:0,01:3,8. La composición tenía una superficie específica de $83 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, y un diámetro de poro promedio de 10,0 nm. Presentó una fase de óxido amorfo de rayos X con una composición de $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ y una fase cristalina altamente dispersada de CuO , que contenía menos de un 60 % de Cu, y también una fase de Ce, con partículas que no superaban los 5 nm de diámetro.

Ejemplo 7

Este ejemplo es paralelo al ejemplo 6, excepto que se aumentó la cantidad de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a 3,1 g ($9,5 \times 10^{-3}$ moles). La formación de precipitación y filtración se llevaron a cabo a 65°C durante 6 horas.

La composición calcinada resultante contenía un 20,2 % en peso de Cu elemental, un 15,1 % en peso de Zn elemental, un 20,2 % en peso de Al elemental y un 8,5 % en peso de Ce elemental. Las proporciones atómicas de Cu:Zn:Ce:Al eran de 1:35:1:0,25:3,2. El área de superficie específica fue de $125 \text{ m}^2/\text{g}$, con un volumen de poro de $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. El diámetro de poro promedio fue de 8,0 nm. Al igual que con las otras composiciones, presentó una fase de óxido amorfo de rayos X y una fórmula de $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$. También presentó una fase de Ce con partículas con un diámetro no mayor de 10 nm.

Ejemplo 8

En este ejemplo, la "solución A" contenía 9,4 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 moles), 13,3 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,07 moles) y 27,7 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,13 moles) en 500 ml de agua destilada. La solución A tenía un pH de 2,6. La solución B contenía 53,0 g de Na_2CO_3 (0,5 moles) y 18 g de NaOH (0,45 moles) en 600 ml de agua. La solución B tenía un pH de 13,7.

Se mezclaron las soluciones y se separó el precipitado resultante, como en el ejemplo 2. La composición calcinada contenía un 10 % en peso de Cu elemental, un 20,0 % en peso de Zn elemental, un 21,3 % en peso de Al elemental y un 0,65 % en peso de Na elemental. La proporción atómica de Cu:Zn:Al era de 0,5:1:2,5, con un área de superficie específica de $112 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$, y un diámetro de poro promedio de 10,8 nm. La composición presentó una fase de óxido amorfo de rayos X con la fórmula de $\text{Cu}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_2\text{O}_4$, y contenía una fase de ZnO cristalina altamente dispersada.

Ejemplo 9

En este ejemplo, las soluciones A y C se prepararon de la misma manera que las soluciones en el ejemplo 3.

El envejecimiento del precipitado se llevó a cabo durante 6 horas a 65°C y pH 6,5, en lugar de 1 hora como en el ejemplo 3.

El producto calcinado resultante contenía un 10,0 % en peso de Cu elemental, un 12,1 % en peso de Zn elemental, un 33,8 % en peso de Al elemental y un 0,05 % en peso de Na elemental. La proporción atómica de Cu:Zn:Al era de 0,84:1:6,7. El área de superficie específica fue de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poro fue de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$, y el diámetro de poro promedio fue de 11,0 nm. La composición presentó la misma fase de óxido amorfo de rayos X con la fórmula $\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$, y además había una fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ejemplo 10

En este ejemplo, la solución A contenía 9,4 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 moles), 3,8 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,02 moles), y 95,8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,45 moles) disueltos en 500 ml de agua destilada. La solución A tenía un pH de 2,25.

La solución C contenía 53,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0,55 moles) disueltos en 600 ml de agua destilada. El pH de la solución C era de 8,0.

5 La precipitación y separación del precipitado se llevó a cabo durante 4 horas a 65 °C y pH 6,5, para proporcionar una composición que contenía un 13,0 % en peso de Cu elemental, un 4,2 % en peso de Zn elemental y un 36,5 % en peso de Al elemental. La proporción atómica de Cu:Zn:Al era de 3,1:1:21. El área de superficie específica fue de 150 m²/g, con un volumen de poro de 0,45 cm³/g, y un diámetro de poro promedio de 9,5 nm. La fórmula observada de la composición fue ZnAl_2O_4 y Al_2O_3 modificadas por Cu en forma de CuO.

10 **Ejemplo 11**

En este ejemplo, la solución A contenía 46,9 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,25 moles), 13,3 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,07 moles), y 42,6 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,20 moles) disueltos en 500 ml de agua destilada. La solución A tenía un pH de 2,3. La solución B contenía 53,0 g de Na_2CO_3 (0,5 moles) y 12 g de NaOH (0,3 moles) en 600 ml de agua destilada. La solución B tenía un pH de 13,3.

20 Las condiciones de precipitación fueron las mismas que las del ejemplo 2, que no permitía la precipitación total de Al. De hecho, mientras que la precipitación de Cu y Zn fue de un 99 % la de Al no superó el 80 %. La composición resultante contenía un 50 % en peso de Cu elemental, un 25,2 % en peso de Zn elemental, un 7,4 % en peso de Al elemental y un 0,85 % en peso de Na elemental. La proporción atómica de Cu:Zn:Al era de 2,0:1,0:0,7. El área de superficie específica fue de 50 m²/g, el volumen de poro fue de 0,20 cm³/g, y el diámetro de poro promedio fue de 15,2 nm. La fórmula de la composición fue $\text{Cu}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_2\text{O}_4$ con fases de CuO y ZnO cristalinas altamente dispersadas.

25 **Ejemplo 12**

En este ejemplo, la solución A no contenía $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ pero solo 7,5 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,04 moles), 3,8 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,02 moles) y 45,7 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0,14 moles) disueltos en 500 ml de agua destilada. La solución A tenía un pH de 4,2.

30 La solución D contenía 15,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0,16 moles) y 18,0 g de NH_4HCO_3 (0,23 moles) en 600 ml de agua destilada. La solución D tiene un pH de 8,0.

35 Después de la calcinación, la composición contenía un 6,5 % en peso de Cu elemental, un 3,85 % en peso de Zn elemental y un 78 % en peso de Ce elemental. La proporción atómica de los componentes Cu:Zn:Ce era de 1,7:1:9,5, y el área de superficie específica era de 85 m²/g, con un volumen de poro de 0,23 cm³/g y el diámetro de poro promedio de 10,9 nm. La composición observada por XRD era una fase de CeO_2 cristalina altamente dispersada. No se detectaron fases cristalinas de Cu y Zn.

40 **Ejemplo 13**

45 Los catalizadores preparados en los ejemplos 2-12 se probaron para determinar su capacidad para desulfurar oxidativamente combustible que contiene compuestos que contienen azufre. Se prepararon combustibles que contenían tiofeno, DBT (dibenzotiofeno) y 4,6 DM-DBT. Los combustibles se calentaron a estado gaseoso, y se pasaron sobre los compuestos catalíticos. En las tablas que siguen, la formulación del catalizador ("Cu-Zn-Al", "Cu-Zn-Al-Ce", o "Cu-Zn-Ce") va seguida de "(1)" o "(2)". Esto se refiere a la naturaleza de las soluciones B, C y D en los ejemplos 2-12, y refiriéndose "(1)" a una solución que contiene Na (como en la solución B) y "(2)" a una solución que contiene amonio (como en las soluciones C y D). El número final indica qué ejemplo se usó para producir el catalizador.

50 El combustible diésel que contenía tiofeno y DBT tenía las siguientes propiedades: T₅₀ de 264, T₉₅ de 351, densidad de 0,841 Kg/l a 20 °C, y 1,93 % en peso de azufre. El tiofeno se oxidó con el catalizador preparado por el procedimiento en el ejemplo 2. De forma similar, se oxidó 4,6 DMDBT con los catalizadores preparados por los procedimientos en los ejemplos 2, 3 y 6. Las tablas 5, 6 y 7 presentan estos resultados.

55 Tabla 5. Oxidación del tiofeno en solución de octano

Catalizador	T °C	Contenido en S ppm en peso	O ₂ /S	GHSV h ⁻¹	WHSV h ⁻¹	Eliminación de S % en peso	Conversión de HC % en peso
Cu-Zn-Al (1)-2	329	1000	59	22 500	28	90	1,2

60

Tabla 6. Oxidación de DBT en solución de tolueno

Catalizador	T °C	Contenido en S ppm en peso	O ₂ /S	GHSV h ⁻¹	WHSV h ⁻¹	Eliminación de S % en peso	Conversión de HC % en peso
Cu-Zn-Al (1)-2	300	800	80	2600	6	87	2,1
Cu-Zn-Al (2)-3	360	900	139	2900	6	53	3,5
Cu-Zn-Al (1)-4	385	900	120	3700	8	69	3,9
Cu-Zn-Al(1)-5	370	900	95	3200	8	31	2,9
Cu-Zn-Al-Ce(2)-6	350	900	140	2900	6	55	3,1
Cu-Zn-Al-Ce(2)-7	400	900	140	3100	6	26	3,0
Cu-Zn-Al (1)-8	350	1100	100	1700	6	33	1,3
Cu-Zn-Al (1)-9	340	1000	120	3900	6	48	3,7
Cu-Zn-Al (1)-10	400	1500	40	27 000	28	66	1,7
Cu-Zn-Al (1)-11	340	1100	60	1500	6	24	3,3
Cu-Zn-Ce(2) -12	310	800	70	2600	6	22	1,9
Cu-Zn-Ce(2)-12	330	4100	30	4100	6	14	4,2

Tabla 7. Oxidación de 4,6-DMDBT en solución de tolueno

5

Catalizador	T °C	Contenido en S ppm en peso	O ₂ /S	GHSV h ⁻¹	WHSV h ⁻¹	Eliminación de S %	Conversión de HC %
Cu-Zn-Al (1)-2	312	900	140	2085	6	81	3,8
Cu-Zn-Al (2)-3	350	1000	140	2100	6	78	3,5
Cu-Zn-Al-Ce(2)-7	350	1000	140	2100	6	37	4,1

Aproximadamente 0,16 vol. % de H₂S, 0,118 vol. % de SO₂ y 5 vol. Los % de CO₂ se encontraron en la salida del reactor tras la oxidación del combustible diésel.

- 10 En estas tablas, "GHSV" se refiere a la tasa de volumen de gas (en litros/hora por litro de catalizador), "WHSV" significa velocidad espacial horaria en peso: tasa de alimentación (kg/hora) sobre el peso del catalizador. "O₂/S" se refiere a la tasa a la que se introdujo oxígeno en el material que se está probando. "S" y "HC" se refieren a "azufre" e "hidrocarburo", respectivamente.
- 15 Los ejemplos anteriores describen características de la invención que incluyen una composición catalítica útil, por ejemplo, en la eliminación oxidativa de azufre a partir de hidrocarburos gaseosos que contienen azufre, así como procedimientos para la preparación de las composiciones y su uso.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de procesamiento de una alimentación de hidrocarburos para eliminar compuestos organosulfurados no deseados que comprende:
- 5 a. evaporar de forma instantánea de la materia prima de hidrocarburos en un punto de corte de temperatura entre 300 °C y 360 °C, preferentemente a 340 °C, para proporcionar una fracción de temperatura de ebullición baja que contiene un nivel reducido de compuestos organosulfurados y una fracción de temperatura de ebullición alta que tiene compuestos organosulfurados refractarios;
- 10 b. someter la fracción de temperatura de ebullición baja a un procedimiento de hidrodesulfuración para producir un efluente hidrotratado;
- 15 c. poner en contacto la fracción de temperatura de ebullición alta en fase gaseosa con un agente oxidante gaseoso y un catalizador oxidante que tiene una fórmula $Cu_xZn_{1-x}Al_2O_4$, en la que x varía de 0 a 1 para convertir compuestos organosulfurados refractarios en hidrocarburos libres de azufre y SO_x rompiendo los enlaces C-S;
- 20 d. eliminar el subproducto SO_x en una zona de separación de los hidrocarburos sin azufre; y
- e. recuperar un producto de hidrocarburos de nivel de azufre ultrabajo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que x en la composición catalítica usada en la etapa (c) es de 0,2 a 0,5.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que x en la composición catalítica usada en la etapa (c) es de 0,1 a 0,6.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador oxidante comprende óxido de cobre en una cantidad que varía de un 10 por ciento en peso (% en peso) a un 50 % en peso, óxido de cinc en una cantidad que varía de un 5 % en peso a menos de un 20 % en peso, y óxido de aluminio en una cantidad que varía de un 20 % en peso a un 70 % en peso, en el que dicha composición catalítica tiene una fase de óxido amorfo de rayos X, y ZnO y CuO cristalinos altamente dispersos.
- 30 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la alimentación de hidrocarburo es un gasóleo de destilación directa que hierve en el intervalo de 180 °C a 450 °C.
- 35 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el procedimiento de hidrodesulfuración funciona en condiciones de funcionamiento suaves, que incluyen:
- 40 una presión parcial de hidrógeno de menos de 55 bares (5500 kPa), preferentemente de 25 bares (2500 kPa) a 40 bares (4000 kPa);
- una temperatura de funcionamiento de 300 °C a 400 °C, preferentemente de 320 °C a 380 °C;
- 45 una tasa de alimentación de hidrógeno de desde 100 litros de hidrógeno por litro de petróleo a 1000 litros de hidrógeno por litro de petróleo, preferentemente de 200 litros de hidrógeno por litro de petróleo a 300 litros de hidrógeno por litro de petróleo.
- 50 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en óxidos de nitrógeno, oxígeno, aire.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica usada en la etapa (c) comprende además CeO_2 en forma de partículas que varían en diámetro de 5 nm a 10 nm, en una cantidad que varía de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso de dicha composición catalítica.
- 55 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica usada en la etapa (c) tiene forma granulada.
- 60 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica usada en la etapa (c) se forma como un cilindro, una esfera, un trilóbulo o un cuatrilóbulo.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que las partículas de la composición catalítica tienen diámetros efectivos de desde 1 mm a 4 mm.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que las partículas de la composición catalítica tienen un área de superficie específica de desde $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 5 13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que las partículas de la composición catalítica tienen poros con diámetros efectivos de desde 8 nm a 12 nm, preferentemente de 8 nm a 10 nm.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que las partículas de la composición catalítica tienen poros con un volumen de desde $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- 10 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica usada en la etapa (c) comprende de un 20 % en peso a un 45 % en peso de CuO, de un 10 % en peso a menos de un 20 % en peso de ZnO, y de un 20 % en peso a un 70 % en peso de Al_2O_3 .
- 15 16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición catalítica usada en la etapa (c) comprende de un 30 % en peso a un 45 % en peso de CuO, de un 12 % en peso a menos de un 20 % en peso de ZnO, y de un 20 % en peso a un 40 % en peso de Al_2O_3 .

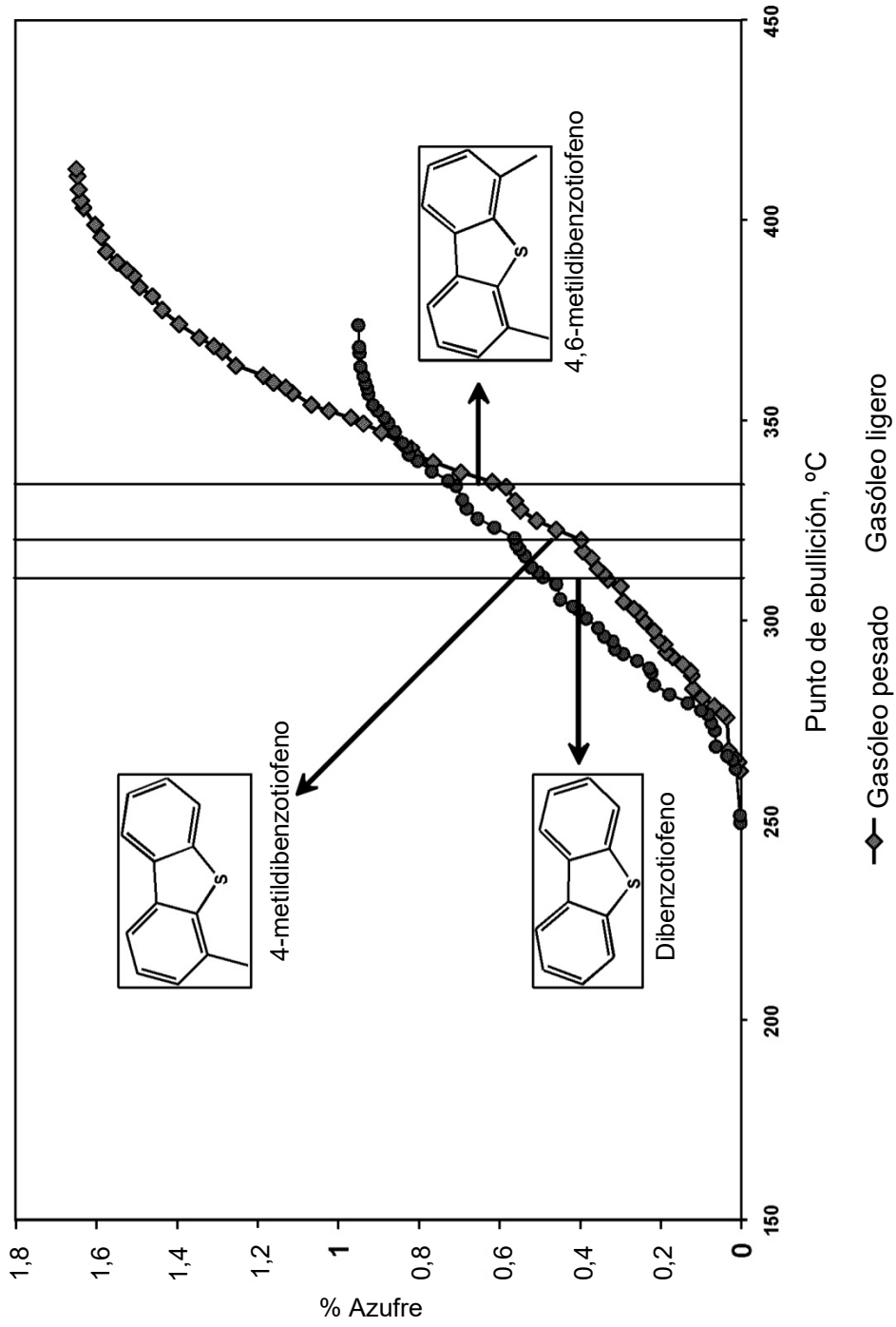


FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

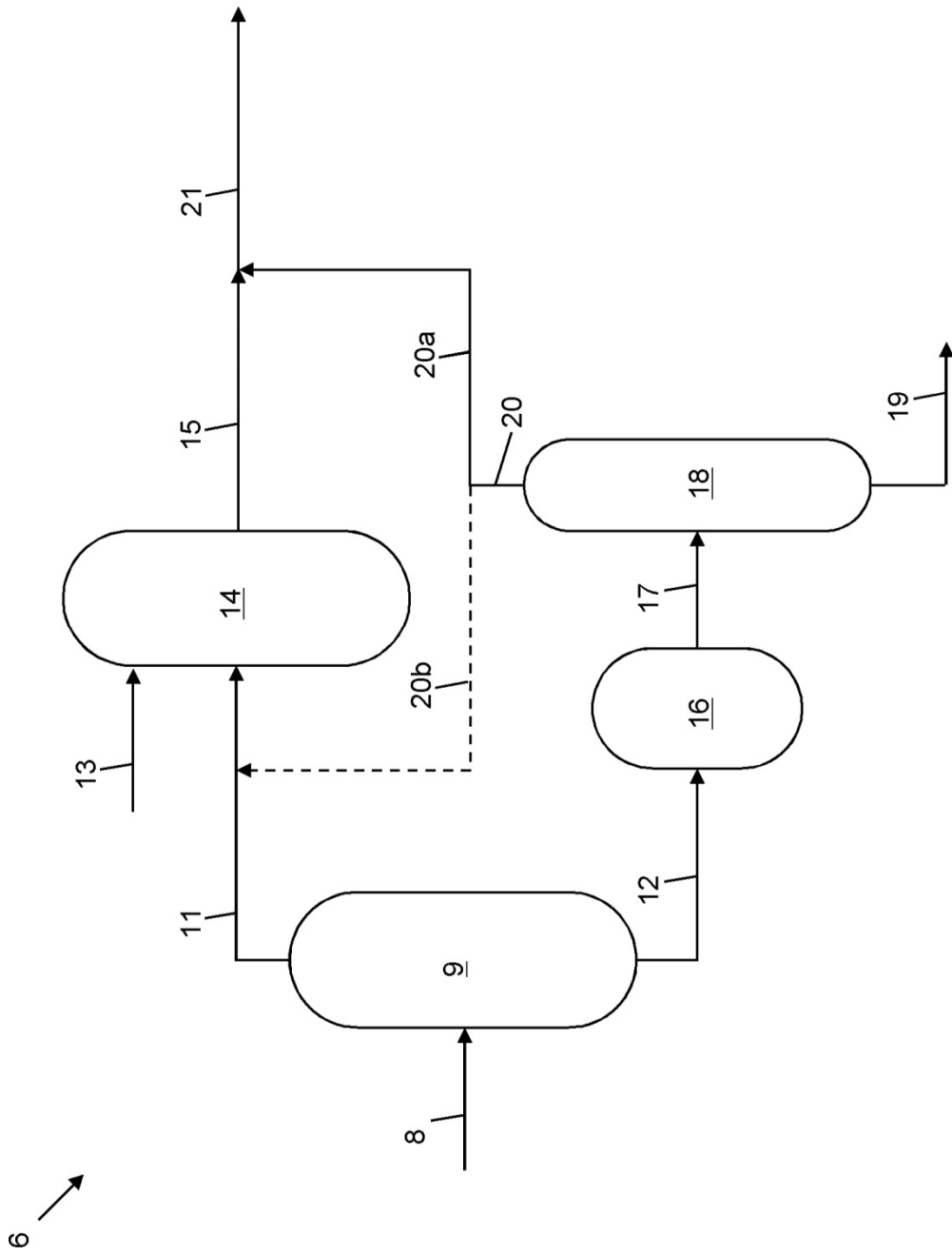


FIG. 2

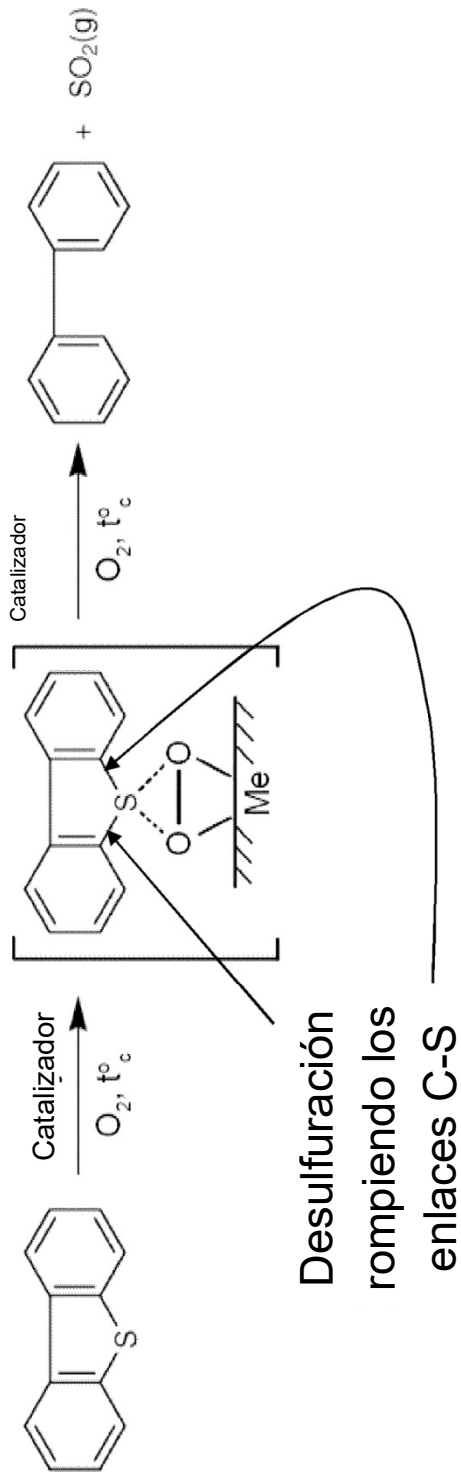


FIG. 3A

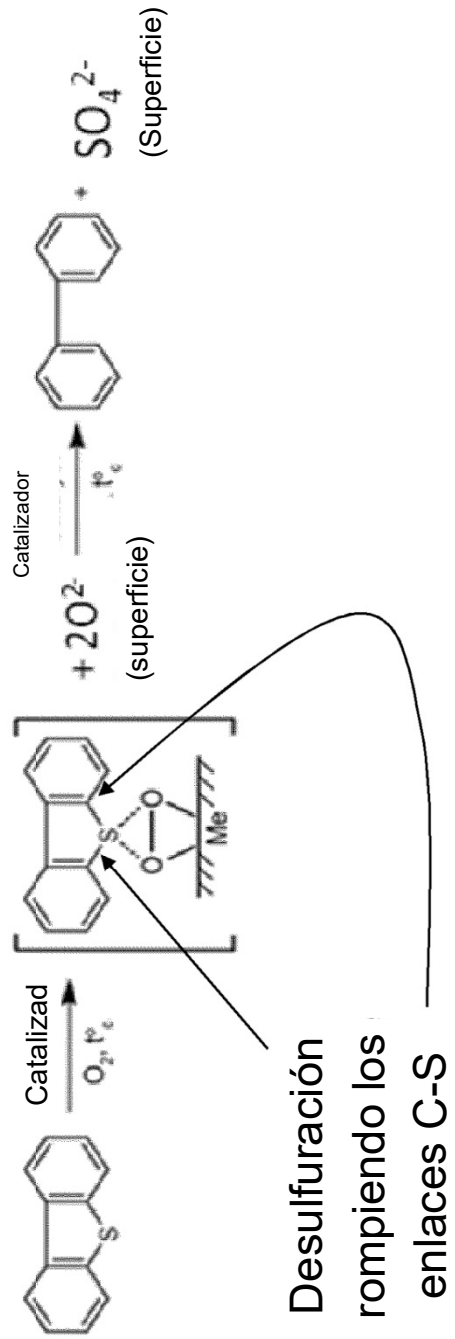


FIG. 3B