

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 163**

51 Int. Cl.:

B01D 53/52	(2006.01)
B01D 53/75	(2006.01)
B01D 53/86	(2006.01)
B01J 20/06	(2006.01)
C10L 3/10	(2006.01)
C01B 3/38	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)
B01J 20/32	(2006.01)
C10G 45/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2010 PCT/GB2010/051445**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2011 WO11033280**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2010 E 10752378 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2477728**

54 Título: **Procedimiento de desulfuración**

30 Prioridad:

15.09.2009 GB 0916161

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

29.05.2017

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**WILSON, GORDON EDWARD;
MACLEOD, NORMAN;
VASS, ELAINE MARGARET;
CHICA LARA, ANTONIO;
CORMA CANOS, AVELINO y
SAAVEDRA LOPEZ, YONHY**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 614 163 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 de desulfuración

Esta invención se refiere a procedimientos de desulfuración y en particular a procedimientos de desulfuración profunda destinados a reducir compuestos de azufre presentes en alimentación de hidrocarburos hasta niveles por debajo de 5 partes por billón en volumen.

Las materias primas de hidrocarburos destinadas a su uso en la generación de gas de síntesis deben desulfurarse en primer lugar con el fin de proteger los catalizadores aguas abajo sensibles de la desactivación. La retirada de azufre se lleva a cabo de manera convencional usando una combinación de catálisis de hidrodesulfuración (HDS) (normalmente basada en catalizadores de CoMo o NiMo) seguido por absorbentes a base de óxido de zinc. En este procedimiento, el catalizador de HDS convierte las especies de organoazufre tales como mercaptanos y sulfuros de alquilo de la alimentación en sulfuro de hidrógeno, que puede retirarse posteriormente, junto con el sulfuro de hidrógeno existente, mediante reacción con el ZnO. Con el fin de que se produzca la reacción de hidrodesulfuración, es necesario que haya hidrógeno presente en la alimentación, y a menudo esto se proporciona recirculando una parte del gas de síntesis o hidrógeno generado aguas abajo. Aunque este procedimiento de dos fases puede ser eficaz, normalmente proporcionando protección hasta <100 ppbv de azufre, todavía se producirá de manera invariable algo de deslizamiento de azufre dando como resultado una desactivación gradual de los catalizadores aguas abajo. Esto es particularmente problemático para el reformado previo y los catalizadores de reformado con vapor a base de metales nobles, que son altamente sensibles al azufre. Además algunos compuestos de azufre, tales como tiofeno, son resistentes a la hidrogenación sobre catalizadores de Co y Ni.

El documento EP-A-0320979 da a conocer un procedimiento para el reformado con vapor de hidrocarburos tras la desulfuración del hidrocarburo hasta un contenido en azufre de 5 ppb o menos usando un procedimiento de tres fases en el que una mezcla de hidrocarburo e hidrógeno se somete en primer lugar a hidrodesulfuración sobre un catalizador de Ni-Mo o Co-Mo a 350-400°C, y en segundo lugar a una absorción de sulfuro de hidrógeno sobre un absorbente de óxido de zinc a una temperatura en el intervalo de 250-400°C. Finalmente, la mezcla resultante se hace pasar sobre un material de desulfuración de cobre-zinc formado coprecipitando sales de cobre y zinc, opcionalmente también en presencia de una sal de aluminio, con un material alcalino, secando y calcinando el precipitado, y luego reduciendo el material calcinado con una mezcla de hidrógeno/nitrógeno.

El documento US 5.800.798 A da a conocer un procedimiento de tres fases para la desulfuración de queroseno usando un material de desulfuración que comprende una aleación de cobre-níquel y óxido de zinc para la fase final.

El documento EP-A-1192981 da a conocer un material de desulfuración que comprende cobre, óxido de zinc, alúmina y compuestos de hierro o níquel, formado coprecipitando compuestos de cobre y zinc con una sustancia alcalina, secando y calcinando el precipitado, conformando el material oxídico, impregnando el material conformado con compuestos de hierro y/o níquel, calcinando el material impregnado para convertir los compuestos de hierro o níquel en sus óxidos y luego reduciendo el material con hidrógeno. Los materiales de desulfuración dados a conocer contenían en la región del 40% en peso de cobre y del 1 al 10% en peso de hierro y/o níquel.

Los procedimientos de preparación de material de desulfuración descritos anteriormente son complejos y el último requiere dos etapas de calcinación, lo que aumentan de manera considerable los costes de fabricación.

En la práctica, los materiales de desulfuración de cobre-zinc se proporcionan generalmente como materiales oxídicos calcinados, que se reducen a su forma activa *in situ*. El alto contenido en cobre de los materiales de desulfuración, que normalmente está por encima del 30% en peso expresado como óxido de cobre, conduce a procedimientos largos y engorrosos debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reducción del óxido de cobre. Además, aunque estos productos pueden retirar especies de azufre residuales durante un periodo limitado, su eficacia disminuye de manera significativa con el tiempo en línea. También se ven afectados por una baja capacidad final de azufre y es típico un máximo de aproximadamente el 1% en peso de S. Además existe el deseo de reducir el contenido de metal en materiales de este tipo mientras se conserva su eficacia y también de simplificar la ruta de producción para reducir el coste. Sin embargo, es necesario que los productos mantengan su eficacia y presenten propiedades físicas adecuadas tales como resistencia a la compresión con el fin de ser sustitutos eficaces.

Se ha encontrado que las composiciones conformadas que comprenden compuestos de níquel y zinc son materiales de desulfuración eficaces en procedimientos para producir corrientes de hidrocarburos con < 5 ppb de azufre.

Por consiguiente la invención proporciona un procedimiento para desulfurar hidrocarburos que comprende las etapas de;

(i) hacer pasar una mezcla de hidrocarburo e hidrógeno sobre un catalizador de hidrodesulfuración para convertir los compuestos de organoazufre presentes en dicho hidrocarburo en sulfuro de hidrógeno,

(ii) hacer pasar la mezcla resultante sobre un sorbente de sulfuro de hidrógeno que comprende óxido de zinc para reducir el contenido de sulfuro de hidrógeno de la mezcla y

(iii) hacer pasar la mezcla de gas agotada en sulfuro de hidrógeno sobre un material de desulfuración adicional,

5 en el que el material de desulfuración adicional comprende una mezcla conformada de uno o más compuestos de níquel particulados, un material de soporte de óxido de zinc particulado y opcionalmente uno o más compuestos de metal promotores particulados seleccionados de compuestos de hierro, cobalto, cobre y metales preciosos, teniendo dicho material de desulfuración un contenido de níquel en el intervalo del 0,3% al 20% en peso y un contenido de metal promotor en el intervalo del 0 al 10% en peso.

10 El hidrocarburo puede ser cualquier hidrocarburo usado para el reformado e incluye gas natural, gases residuales de refinería, gas asociado, condensados de gas natural, etano, propano, butano, gas licuado de petróleo, nafta ligera, nafta pesada, queroseno, gasóleo, gas de horno de coque y gas ciudad (carbón).

15 El contenido de azufre en el hidrocarburo puede ser superior a 2 ppm y puede ser de 10 ppm en volumen o superior. El procedimiento puede usarse con alimentaciones que tienen hasta aproximadamente 500 ppm de azufre. El procedimiento de desulfuración según el procedimiento de la presente invención puede retirar una amplia gama de compuestos de azufre que incluye sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos tales como t-butilmercaptano, sulfuros de dialquilo tales como sulfuro de dimetilo, sulfuros cíclicos tales como tetrahidrotiofeno, disulfuros de dialquilo tales como disulfuro de dietilo y especies tiofénicas.

El procedimiento de la presente invención puede proporcionar una alimentación de hidrocarburos que tiene <5 ppb, preferiblemente <2 ppb, más preferiblemente <1 ppb en volumen, lo más preferiblemente <0,1 ppb en volumen.

20 El contenido de hidrógeno de la mezcla de hidrocarburo/hidrógeno está deseablemente en el intervalo del 1 al 30% en volumen dependiendo del hidrocarburo. Por ejemplo, las plantas que funcionan con gas natural pueden usar un contenido de hidrógeno de entrada del 2-5% mientras que las plantas que usan nafta pueden requerir un contenido de hidrógeno de entrada de aproximadamente el 25% en volumen.

25 El catalizador de hidrodesulfuración (HDS) puede ser cualquier catalizador de hidrogenación convencional tal como los catalizadores de hidrodesulfuración soportados o precipitados. Preferiblemente el catalizador de hidrodesulfuración se selecciona de un catalizador de Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W o Co-W, más preferiblemente un catalizador de Ni-Mo o Co-Mo. Catalizadores de HDS adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo como KATALCO_{JM} 61-1T y KATALCO_{JM} 41-6T disponibles de Johnson Matthey PLC.

30 Pueden usarse condiciones de HDS convencionales. Por ejemplo, la mezcla de hidrocarburo e hidrógeno puede hacerse pasar sobre un lecho fijo de catalizador de HDS particulado a una temperatura en el intervalo de 350-400°C a presión en el intervalo de 1 a 50 barg y una velocidad espacial horaria de gas hasta aproximadamente 10.000 h⁻¹. La mezcla de gas resultante puede hacerse pasar entonces directamente, es decir en el mismo recipiente sobre un lecho del sorbente de sulfuro de hidrógeno que comprende un material de óxido de zinc. La temperatura de entrada para el sorbente de sulfuro de hidrógeno puede estar en el intervalo de 250-400°C. La GHSV sobre el sorbente de sulfuro de hidrógeno puede ser de 1000 h⁻¹ o superior.

35 El sorbente de sulfuro de hidrógeno puede ser cualquier material sorbente de óxido de zinc convencional. Tales materiales comprenden generalmente óxido de zinc en polvo en forma de aglomerado, mezcla extruida o gránulo unido con un aglutinante adecuado. Tales materiales están disponibles comercialmente, por ejemplo como KATALCO_{JM} 32-4 y KATALCO_{JM} 32-5 disponibles de Johnson Matthey PLC.

40 El contenido de azufre de el gas mezclado tras haberlo hecho pasar sobre los catalizadores de hidrodesulfuración y el sorbente de sulfuro de hidrógeno está preferiblemente por debajo de 1 ppm, más preferiblemente por debajo de 0,1 ppm en volumen.

45 La temperatura de entrada para el material de desulfuración adicional, que puede estar en el mismo recipiente o en un recipiente diferente aguas abajo del catalizador de hidrodesulfuración y el sorbente de sulfuro de hidrógeno, está deseablemente en el intervalo de 200-400°C. La GHSV sobre el material de desulfuración adicional que comprende uno o más compuestos de níquel y óxido de zinc puede ser de 1000 h⁻¹ o superior.

50 El compuesto de níquel en el material de desulfuración adicional puede seleccionarse del grupo que consiste en metal de níquel, nitrato de níquel, acetato de níquel, óxido de níquel, hidróxido de níquel e hidroxicarbonato de níquel. El compuesto de níquel usado en la preparación del material puede ser el mismo o diferente al del material final. En una realización, se combina un hidroxicarbonato de níquel con los otros componentes y la mezcla resultante se calcina para proporcionar el material con el níquel en forma de óxido de níquel. Tanto si el níquel está en forma de óxido de níquel como en forma de otro compuesto de níquel, en uso, el material habitualmente se expondrá a una

ES 2 614 163 T3

corriente de gas reductor de manera que el compuesto de níquel se reducirá a metal de níquel. La cantidad de compuesto de níquel presente en el material en un estado reducido o sin reducir es tal que el contenido de níquel en el material de desulfuración está en el intervalo del 0,3% al 20% en peso, preferiblemente del 0,5 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,7 al 7,5% en peso.

- 5 El material de desulfuración puede comprender además opcionalmente uno o más compuestos de metal promotor. El contenido de metal promotor está presente en el intervalo del 0 al 10% en peso de manera que el contenido de promotor y níquel máximo del material de desulfuración, que es la suma de los metales activos, que pueden reducirse, es del 30% en peso. Sin embargo, se prefieren niveles de metal inferiores de manera que el contenido de metal promotor y níquel combinado sea preferiblemente \leq el 20% en peso, más preferiblemente \leq el 15% en peso.
- 10 Por tanto, los materiales de desulfuración de la presente invención ofrecen ahorros de metal considerables en comparación con las composiciones a base de Cu.

- Los metales promotores incluyen hierro, cobalto, metales preciosos (rutenio, rodio, iridio, paladio y platino) y cobre. Un metal promotor preferido es cobre. Los compuestos de metal promotor de cobre pueden seleccionarse de metal de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre e hidroxicarbonato de cobre. Como
- 15 con el compuesto de níquel, el compuesto de metal promotor usado en la preparación del material puede ser, si está presente, el mismo o diferente al del material final.

- En una realización, se combina un hidroxicarbonato de cobre con los otros componentes y la mezcla resultante se calcina para proporcionar un material con el cobre en forma de óxido de cobre. Tanto si el cobre está en forma de óxido de cobre como en forma de otro compuesto de cobre, en uso, el material habitualmente se expondrá a una
- 20 corriente de gas reductor de manera que cualquier compuesto de cobre en uso se reducirá a metal de cobre. La cantidad de compuesto de cobre presente es preferiblemente tal que el contenido de cobre del material de desulfuración está en el intervalo del 0,3 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,7 al 7,5% en peso. Cuando se incluye cobre, la razón molar de Ni:Cu en el material de desulfuración está preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 1,2:1.

- 25 El material de soporte de óxido de zinc puede seleccionarse de óxido de zinc, una mezcla de óxido de zinc/alúmina o una hidrotalcita de zinc-alúmina. El contenido de ZnO es preferiblemente \geq el 55% en peso, más preferiblemente \geq el 75% en peso, especialmente \geq el 80% en peso en el material de desulfuración. Pueden estar presentes otros materiales de soporte tales como alúmina o sílice.

- Se cree que los componentes de metal promotor y Ni catalizan la hidrogenación de cualquiera de las especies de organoazufre restantes en la alimentación, mientras que el ZnO absorbe el sulfuro de hidrógeno producido (mediante reacción para formar ZnS). Sin embargo, se han encontrado catalizadores sin cobre que son
- 30 sorprendentemente tan eficaces como los materiales que contienen cobre.

- Aunque tales materiales a base de níquel son eficaces en la retirada de especies de azufre de las materias primas de hidrocarburos, su aplicabilidad puede estar restringida por el hecho de que también pueden catalizar la
- 35 hidrogenólisis de hidrocarburos, una reacción secundaria exotérmica no deseada que puede dar como resultado que se desarrollen temperaturas superiores significativas en el lecho del catalizador. Además, la reacción consume también hidrógeno valioso.

- Se ha encontrado que los compuestos de metales alcalinos pueden suprimir la reacción de hidrogenólisis sin reducir significativamente la hidrogenación y la capacidad de absorción del azufre de los materiales de desulfuración de
- 40 compuesto de Ni-óxido de zinc. En los casos en los que la hidrogenólisis puede ser un problema, puede ser deseable por tanto que el material de desulfuración comprenda además un compuesto alcalino, que puede ser un compuesto de sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio o compuesto de bario. Preferiblemente, el compuesto de metal alcalino es un óxido, carbonato o hidrogenocarbonato. Más preferiblemente el compuesto alcalino es óxido de sodio o carbonato de sodio. La cantidad de compuesto de metal alcalino presente en el material de desulfuración puede
- 45 estar en el intervalo del 0 al 10% en peso, preferiblemente del 0,2 al 5% en peso.

En una realización preferida, el material de desulfuración comprende el 0,5-10% en peso de níquel, el 0-10% en peso de cobre, el 0-15% en peso de Al_2O_3 , el 0-10% en peso del compuesto de metal alcalino y el 55 - 98% en peso de ZnO. También pueden estar presentes pequeñas cantidades de material aglutinante, normalmente el 0,5-10% en peso.

- 50 Según la técnica anterior, pueden prepararse materiales de desulfuración impregnando un material de óxido de zinc conformado con una disolución de uno o más compuestos de níquel solubles seguido por secado y opcionalmente calcinación para convertir el compuesto de níquel en óxido de níquel. Pueden aplicarse de manera simultánea o secuencial compuestos de metal promotor en cualquier orden al material de óxido de zinc. Alternativamente, puede formarse una composición de níquel-zinc-aluminio mediante coprecipitación de sales de níquel y zinc solubles
- 55 adecuadas de la disolución usando un precipitante adecuado, tal como disolución de hidróxido de metal alcalino y/o

carbonato, seguido por lavado, secado y calcinación opcional para convertir los compuestos de níquel y zinc en sus óxidos. Pueden incluirse compuestos de metal promotor y/o los compuestos de aluminio en la disolución de zinc y/o níquel para formar una composición de Ni-metal promotor-Zn-Al. El coprecipitado seco y/o calcinado puede conformarse después.

5 Sin embargo, los métodos de impregnación y coprecipitación requieren múltiples etapas de manipulación de líquidos y pueden crear problemas de eliminación de efluentes. Se ha encontrado sorprendentemente que pueden prepararse sorbentes con propiedades físicas aceptables para este cometido mediante métodos relativamente "secos". Por tanto, el material de desulfuración adicional usado en la presente invención comprende una mezcla conformada por uno o más compuestos de níquel particulados, un material de soporte de óxido de zinc particulado y
 10 opcionalmente uno o más compuestos de metal promotor particulados. Los compuestos particulados son óxidos, hidróxidos, carbonatos y carbonatos básicos adecuadamente. En una realización preferida, el material de desulfuración se prepara a partir de una mezcla de compuestos de níquel y zinc particulados que se conforma usando medios convencionales tales como peletización, granulación o extrusión seguido por secado y opcionalmente calcinación. Además, también pueden incluirse uno o más compuestos de metal promotor en la
 15 mezcla de manera que el material de desulfuración adicional comprenda una mezcla conformada por uno o más compuestos de níquel particulados, uno o más compuestos de metal promotor particulados y un material de soporte de óxido de zinc. También pueden incluirse aglutinantes y/o lubricantes usados normalmente en la preparación de materiales extruídos, aglomerados y granulados.

20 Preferiblemente el material de desulfuración se prepara mediante granulación. En esta técnica, se mezclan compuesto de níquel en polvo, material de soporte de óxido de zinc, un aglutinante adecuado tal como aluminato de calcio, y opcionalmente un compuesto de metal promotor en polvo y/o un compuesto de metal alcalino adicional, en presencia de una pequeña cantidad de agua con el fin de formar aglomerados aproximadamente esféricos con diámetros en el intervalo de 1-10 mm. Los materiales granulados se secan y pueden calcinarse para formar el material de desulfuración en forma oxidica.

25 Por tanto, el método de obtención de un material de desulfuración usado en la presente invención puede comprender las etapas de:

(i) mezclar un compuesto de níquel en polvo con un material de soporte de óxido de zinc particulado, un material aglutinante y opcionalmente un compuesto de metal promotor en polvo y/o un compuesto de metal alcalino, en presencia de agua para formar una composición húmeda,

30 (ii) conformar la composición húmeda, y

(iii) secar y calcinar la composición húmeda conformada.

35 En este caso, la conformación puede ser el propio acto de granulación, o puede ser la peletización o extrusión separada del material a través de boquillas conformadas según métodos que conocen los expertos en la técnica. Por tanto, el material de desulfuración puede estar en forma de unidades conformadas tales como esferas, aglomerados, cilindros, anillos o aglomerados multiperforados, que pueden ser multilobulados o estriados, por ejemplo de sección transversal en forma de trébol.

El secado y calcinado pueden realizarse en una o dos fase. El secado se realiza normalmente a 40 - 120°C. La calcinación puede realizarse a 250°C-750°C durante hasta 24 horas, pero se realiza preferiblemente a 250-550°C a lo largo de 1-10 horas.

40 Antes de su uso, para hacer que el material de desulfuración sea activo, el componente de Ni (y componente de metal promotor si está presente) debe reducirse en una corriente de gas reductora con el fin de convertir el Ni (y metal promotor si está presente) a su forma elemental. La reducción puede realizarse sobre los materiales secados o calcinados.

45 Los catalizadores reducidos pueden autocalentarse a través de la reacción exotérmica de las superficies de metal altamente reactivas con oxígeno. Por tanto, en una realización, el material de desulfuración puede proporcionarse al cliente en forma oxidica y los compuestos de níquel y compuestos de metal promotor (si están presente) reducirse a su forma elemental mediante la reacción con una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno, por ejemplo una mezcla de hidrógeno/nitrógeno o la mezcla de alimentación del procedimiento, *in situ* en el recipiente de desulfuración.

50 En una realización alternativa, puede proporcionarse el material de desulfuración al procedimiento en forma prereducida y pasivada en la que el material de desulfuración se reduce en primer lugar *ex situ* mediante tratamiento con un gas reductor, tal como una mezcla de hidrógeno/nitrógeno, y las superficies de metal reducidas se pasivan con un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire en nitrógeno. La pasivación produce la formación de una capa delgada de óxido de metal/carbonato sobre la superficie del metal de modo que el material puede

transportarse e instalarse de manera segura. De nuevo, una vez instalado, puede usarse el gas de procedimiento u otro gas que contenga hidrógeno para reducir la capa de pasivación y proporcionar el material activo *in situ*.

5 En ambos casos, pueden usarse métodos conocidos para producir la reducción de los componentes de metal promotor y Ni. La corriente de gas reductora puede ser cualquier corriente de gas que contenga hidrógeno, tal como una mezcla de gas de H₂ al 1-5%, por ejemplo una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 2%. Preferiblemente, el material de desulfuración se activa *in situ* usando el fluido de procedimiento que va a desulfurarse, cuando contiene monóxido de carbono y/o hidrógeno. Normalmente la activación se realiza a temperatura elevada, por ejemplo en el intervalo de 250 a 500°C y una presión en el intervalo de 1 a 100 bar abs.

10 La reducción *ex situ* puede llevarse a cabo usando una corriente de gas que contiene hidrógeno, tal como una corriente de hidrógeno/nitrógeno al 2% en las mismas condiciones. La pasivación puede llevarse a cabo generalmente con mezclas de aire/nitrógeno o mezclas de CO₂/nitrógeno en aire en las que el contenido de oxígeno de la mezcla de gas de pasivación se aumenta gradualmente de desde aproximadamente el 0,1% hasta el del aire a lo largo de un periodo prolongado.

15 El hidrocarburo desulfurado puede usarse en un procedimiento de reformado de corriente. Por tanto, la invención incluye un procedimiento para el reformado de una alimentación de hidrocarburo que comprende las etapas de someter una mezcla de hidrocarburo e hidrógeno a un procedimiento de desulfuración según la presente invención para reducir el contenido de azufre hasta < 5 ppb en volumen, y entonces hacer pasar el hidrocarburo desulfurado y la corriente sobre un catalizador de reformado de corriente a temperatura y presión elevadas para formar una corriente de gas reformada que comprende óxidos de carbono e hidrógeno.

20 El procedimiento de reformado puede ser reformado con vapor adiabático sobre un catalizador de Ni o metal precioso, incluyendo los denominados procedimientos de prerreformado, o puede ser reformado con vapor convencional en el que una mezcla del hidrocarburo desulfurado y vapor se hacen pasar sobre catalizadores de Ni y/o metales preciosos soportados en tubos calentados externamente en un reformador catalítico calentado con llama o con gas. La corriente del hidrocarburo desulfurado puede reformarse también autotérmicamente en un reformador autotérmico. En cada caso, normalmente se comprime la alimentación hasta una presión en el intervalo de 10-100 bar abs, preferiblemente 20-60 bar abs. En el prerreformado, se calientan una mezcla de hidrocarburo desulfurado y vapor, normalmente hasta una temperatura en el intervalo de 350-650°C, preferiblemente 400-650°C, y entonces se hace pasar de manera adiabática a través de un lecho de un catalizador adecuado, habitualmente un catalizador de níquel soportado que tiene un alto contenido de níquel, por ejemplo por encima del 40% en peso. En el reformado con vapor, se hace pasar una mezcla de hidrocarburo desulfurado y vapor a través de tubos cargados con catalizador calentados externamente con una temperatura de salida deseablemente en el intervalo de 650-850°C. El medio de calentamiento puede ser un combustible de combustión o al menos una parte del gas reformado que se ha sometido a procesamiento adicional incluyendo una fase de combustión parcial con un gas que contiene oxígeno para elevar su temperatura. Tal procesamiento adicional comprende preferiblemente una etapa de reformado secundaria en la que el gas parcialmente sometido a combustión se hace pasar a través de un lecho de catalizador de reformado con vapor. Se describen procedimientos y reformadores de intercambio de calor de este tipo en los documentos GB 1 578 270 y WO 97/05 947. En el reformado autotérmico, que es similar al reformado secundario, una corriente de hidrocarburo desulfurada, opcionalmente con vapor añadido, se alimenta al aparato quemador dispuesto cerca de la parte superior del reformador autotérmico, donde se somete a combustión parcialmente con un gas que contiene oxígeno, a menudo oxígeno (que puede comprender adicionalmente algo de vapor), y la mezcla de gas sometida a combustión parcialmente se hace pasar a través de un lecho de catalizador de reformado con vapor dispuesto por debajo del quemador. El calor generado por la combustión parcial impulsa las reacciones de reformado con vapor hacia delante. La temperatura de salida del reformador autotérmico puede estar en el intervalo de 800-1050°C.

45 En cada caso puede ser deseable recircular una parte de la mezcla de gas reformado de manera que una parte de la corriente de gas reformado que comprende hidrógeno se use como fuente de hidrógeno para la etapa de hidrodesulfuración. A continuación se describirá la invención adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Material de desulfuración coprecipitado de Cu/Zn/alúmina (comparativo)

50 Se redujo un lecho de un material de desulfuración de Cu/Zn/alúmina coprecipitado convencional (PURASPEC_{JM} 2084) en forma de un polvo con un tamaño de partícula en el intervalo de 250-710 µm, que tiene un contenido de óxido de cobre del 62% en peso, (expresado como CuO) *in situ* mediante el siguiente método. Se calentó el lecho inicialmente hasta 180°C en un flujo de nitrógeno (GHSV 10.000 Nm³/m³/h⁻¹) y entonces se introdujo hidrógeno a una concentración del 1% y se elevó la temperatura hasta 350°C a lo largo de un periodo de 3 h. Entonces se mantuvieron estas condiciones durante un periodo de 60 h. Posteriormente se llevó a cabo una prueba de desulfuración acelerada con una alimentación compuesta por el 2,7% de hidrógeno y 1500 vppb de cada uno de COS (sulfuro de carbonilo), DMS (sulfuro de dimetilo) y tiofeno en gas natural a una GHSV de 7600 Nm³/m³/h⁻¹ dirigiéndose a través del lecho preactivado de material de desulfuración. Las condiciones de procedimiento fueron

350°C y 35 barg a lo largo del transcurso de la prueba de desulfuración, que duraba 50 días en total.

5 En estas condiciones el producto de Cu/Zn/alúmina convencional pudo retirar H₂S (hasta menos de 3 vppb) y COS (hasta menos de 2 vppb) a lo largo de la serie completa. Sin embargo, el material no fue eficaz a lo hora de retirar DMS y tiofeno. El nivel de DMS permaneció por debajo de 2 vppb hasta el día 28 cuando se observó el avance inicial. A lo largo de los 22 días restantes de la prueba, hasta el final de la serie (EOR) en el día 50, el nivel de DMS de salida aumentó gradualmente hasta 16 vppb. En el caso del tiofeno, se observó avance a 10 vppb el día 10. A lo largo de los 40 días restantes de la prueba la concentración de tiofeno de salida aumentó constantemente hasta 1200 vppb al EOR.

Ejemplo 2: Material de desulfuración de granulado de Ni/Cu/ZnO

10 A 100 partes en peso de un material de soporte de óxido de zinc particulado comercial se le añadieron 7,0 partes de un aglutinante de aluminato de calcio, 7,4 partes de hidroxicarbonato de cobre y 9,0 partes de hidroxicarbonato de níquel. Se mezcló concienzudamente el polvo resultante y entonces se granuló con adición de agua apropiada usando una mezcladora planetaria orbital. Entonces se tamizaron los gránulos producidos y se secó la fracción con el tamaño (2,8 - 4,75 mm) a 110°C durante la noche y finalmente se calcinó a 300°C durante 2 horas.
 15 Posteriormente se trituró este material y se tamizó para dar una fracción de tamaño de 250-710 µm las pruebas. Las cargas de NiO y CuO nominales en el producto terminado fueron ambas del 5,0% en peso. Posteriormente se llevó a cabo una prueba de desulfuración acelerada sobre este material en condiciones idénticas a las especificadas en el ejemplo 1.

20 En estas condiciones el material que contenía níquel pudo retirar H₂S (hasta menos de 3 vppb) y COS (hasta menos de 2 vppb) a lo largo de la serie completa. Además, en este caso el nivel de DMS de salida también permaneció por debajo del límite de detección a lo largo de la prueba completa. Con respecto a tiofeno, se observó avance a 10 vppb en el día 15. A lo largo de los 40 días restantes de la prueba la concentración de tiofeno de salida aumentó constantemente hasta 170 vppb al EOR.

A continuación se resumen los resultados de DMS y tiofeno para los ejemplos 1 y 2 en las tablas 1 y 2;

25 Tabla 1. Datos de salida de DMS

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 1	7.600	28	2	16
Ejemplo 2	7.600	--	--	ND
ND - no detectada				

Tabla 2 Datos de salida de tiofeno

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 1	7.600	10	10	1200
Ejemplo 2	7.600	15	10	170

Ejemplo 3: Material de desulfuración de coprecipitado de Cu/Zn/alúmina (comparativo)

30 Se redujo *in situ* un lecho de un material de desulfuración de Cu/Zn/alúmina coprecipitado de tamaño de 2,8-4,75 mm convencional (PURASPEC_{JM} 2084) que tiene un contenido de óxido de cobre del 62% en peso (expresado como CuO) mediante el siguiente método. Se calentó el lecho inicialmente hasta 160°C en un flujo de nitrógeno (GHSV 4000 h⁻¹) y entonces se introdujo hidrógeno a una concentración del 1% y se elevó la temperatura hasta 200°C a lo largo de un periodo de 4 h. Tras 4 h adicionales se elevó la concentración de hidrógeno hasta el 3%. Entonces se mantuvieron estas condiciones durante un periodo de 48 h. Finalmente se elevó la temperatura hasta 220°C y de nuevo se dejó durante 48 h. Siguiendo este procedimiento se calentó el catalizador hasta 343°C y se
 35 llevó a cabo la prueba de desulfuración tal como se explica de manera resumida a continuación.

Se hizo pasar un gas de alimentación que consistía en el 2% de hidrógeno en gas natural a 343°C, 35 barg y a una GHSV de 10.000 Nm³/m³/h⁻¹ a través del lecho preactivado de material de desulfuración. El tiempo de ejecución total fue de 77 días. Durante este periodo se añadieron diversas combinaciones y concentraciones de compuestos de azufre al gas de alimentación, tal como se explica de manera resumida en la tabla 3.

40

Tabla 3

Periodo de ejecución (días)	Concentración de azufre de entrada (vppb)						
	H ₂ S	COS	DMS	TBM	THT	Tiofeno	S total
1-20	600	210	100	100	100	0	1110
21-30	1300	600	250	250	250	0	2650
31-41	850	400	200	200	200	0	1850
42-77	850	350	150	0	0	140	1490

COS - sulfuro de carbonilo, DMS - sulfuro de dimetilo, TBM - butilmercaptano terciario, THT - tetrahidrotiofeno.

- 5 En estas condiciones el producto de Cu/Zn/alúmina convencional pudo retirar H₂S y COS hasta por debajo de 2 vppb a lo largo de la prueba completa. Del mismo modo también se retiraron TBM y THT hasta por debajo del límite de detección durante los periodos en los que estas especies estaban presentes en la alimentación. Sin embargo, el material no fue eficaz a lo hora de retirar DMS o tiofeno. El nivel de DMS permaneció por debajo de 2 vppb hasta el día 64 cuando se observó el avance inicial. A lo largo de los 13 días restantes de la prueba, hasta el final de la serie (EOR) en el día 77, el nivel de DMS de salida aumentó gradualmente hasta 5 vppb. En el caso del tiofeno, se observó avance inmediato a 13 vppb cuando se introdujo esta especie el día 42. A lo largo de los 25 días restantes de la prueba la concentración de tiofeno de salida aumentó constantemente hasta 95 vppb al EOR.

Ejemplo 4: Material de desulfuración de granulado de Ni/Cu/ZnO

- 10 Se repitieron los detalles de preparación tal como se explica de manera resumida en el ejemplo 2 con la excepción de que en este caso se usó la fracción de tamaño (2,8 - 4,75 mm) para su evaluación. Las cargas de NiO y CuO nominales en el producto terminado fueron ambas una vez más del 5,0% en peso.

- 15 Entonces se sometió a prueba el material en condiciones idénticas a las explicadas de manera resumida en el ejemplo 3. Con esta muestra, se obtuvo la retirada cuantitativa de H₂S, COS, TBM y THT. Además, el nivel de DMS de salida también permaneció por debajo del límite de detección a lo largo de la prueba completa.

Además, se obtuvo la retirada completa de tiofeno en el punto en el que se introdujo inicialmente esta especie (día 42). Se mantuvo la retirada cuantitativa hasta el día 56, cuando se observó el avance inicial (2 vppb). A lo largo de los 21 días restantes de la prueba el avance de tiofeno aumentó gradualmente hasta alcanzar 22 vppb al EOR en el día 77.

- 20 **Ejemplo 5: Material de desulfuración de granulado de Ni/Cu/ZnO**

- 25 Se repitió el ejemplo 4 con la excepción de que se sometió a prueba el producto a una velocidad espacial superior de 15.000 Nm³/m³/h⁻¹. En estas condiciones con el material que contenía níquel, se obtuvo de nuevo la retirada completa de H₂S, COS, TBM y THT. También se retiró DMS hasta por debajo del límite de detección a lo largo de la prueba completa en estas condiciones. Con respecto a tiofeno, cuando se introdujo inicialmente el día 42, se observó avance inmediato a 16 vppb. A lo largo de los 35 días restantes de la prueba, el nivel de salida de tiofeno aumentó gradualmente hasta alcanzar 60 vppb al EOR.

Los resultados de DMS y tiofeno para los ejemplos 3, 4 y 5 se resumen a continuación;

Tabla 4. Datos de salida de DMS

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 3	10.000	64	2	5
Ejemplo 4	10.000	--	--	ND
Ejemplo 5	15.000	--	--	ND

ND - no detectada

Tabla 5. Datos de salida de tiofeno

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 3	10.000	42	13	95

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 4	10.000	56	2	22
Ejemplo 5	15.000	42	16	60

Ejemplo 6: Material de desulfuración de coprecipitado de Cu/Zn/alúmina (comparativo)

Se redujo *in situ* un lecho de un material de desulfuración de Cu/Zn/alúmina coprecipitado convencional (PURASPEC_{JM} 2084) en forma de un polvo con un tamaño de partícula en el intervalo de 250-710 μm, que tiene un contenido de óxido de cobre del 62% en peso (expresado como CuO) mediante el siguiente método. Se calentó el lecho inicialmente hasta 180°C en un flujo de nitrógeno (GHSV 10.000 Nm³/m³/h⁻¹) y entonces se introdujo hidrógeno a una concentración del 1% y se elevó la temperatura hasta 350°C a lo largo de un periodo de 3 h. Entonces se mantuvieron estas condiciones durante un periodo de 24 h. Posteriormente se llevó a cabo una prueba de desulfuración acelerada con una alimentación compuesta por el 2,7% de hidrógeno, 950 vppb de COS (sulfuro de carbonilo), 900 vppb de DMS (sulfuro de dimetilo) y 450 vppb de tiofeno en gas natural a una GHSV de 7600 Nm³/m³/h⁻¹ dirigiéndose a través del lecho preactivado de material de desulfuración. Las condiciones de procedimiento fueron 350°C y 35 barg a lo largo del transcurso de la prueba de desulfuración, que duraba 74 días en total. El día 25 de esta prueba se aumentaron las concentraciones de compuestos de azufre hasta 2000 vppb de COS (sulfuro de carbonilo), 1750 vppb de DMS (sulfuro de dimetilo) y 900 vppb de tiofeno.

En estas condiciones el producto de Cu/Zn/alúmina convencional pudo retirar tanto H₂S como COS hasta por debajo del límite de detección a lo largo de la serie completa. Sin embargo el material no fue eficaz a lo hora de retirar DMS y tiofeno. El nivel de DMS permaneció por debajo de 2 vppb hasta el día 56 cuando se observó el avance inicial. A lo largo de los 18 días restantes de la prueba, hasta el final de la serie (EOR) en el día 74, el nivel de DMS de salida aumentó gradualmente hasta 30 vppb. En el caso del tiofeno, se observó avance a 6 vppb el día 26. A lo largo de los 48 días restantes de la prueba la concentración de tiofeno de salida aumentó constantemente hasta 780 vppb al EOR.

Ejemplo 7: Material de desulfuración de granulado de Ni/Cu/ZnO

Se repitieron los detalles de la preparación tal como se explica de manera resumida en el ejemplo 2. En este caso se usó un material de fracción de tamaño de 250-710 μm para su evaluación. Las cargas de NiO y CuO nominales en el producto terminado fueron ambas una vez más del 5,0% en peso.

En estas condiciones el material que contenía níquel pudo retirar H₂S y COS hasta por debajo del límite de detección a lo largo de la serie completa. Además, en este caso el nivel de DMS de salida también permaneció por debajo del límite de detección a lo largo de la prueba completa. Con respecto a tiofeno, se observó avance a 6 vppb en el día 29. A lo largo de los 45 días restantes de la prueba la concentración de tiofeno de salida aumentó constantemente hasta 175 vppb al EOR.

Ejemplo 8: Material de desulfuración de granulado de Ni/ZnO

A 100 partes en peso de un material de soporte de óxido de zinc particulado comercial se le añadieron 7,0 partes de un aglutinante de aluminato de calcio y 2,7 partes de hidroxicarbonato de níquel. Se mezcló concienzudamente el polvo resultante y entonces se granuló con adición de agua apropiada usando una mezcladora planetaria orbital. Entonces se tamizaron los gránulos producidos y se secó la fracción de tamaño (2,8 - 4,75 mm) a 110°C durante la noche y finalmente se calcinó a 300°C durante 2 horas. Posteriormente se trituró este material y se tamizó para dar una fracción de tamaño de 250-710 μm para las pruebas. La carga de NiO nominal en el producto terminado fue del 1,5% en peso. Posteriormente se llevó a cabo una prueba de desulfuración acelerada sobre este material en condiciones idénticas a las especificadas en el ejemplo 6.

En estas condiciones el material que contenía níquel pudo retirar H₂S y COS hasta por debajo del límite de detección a lo largo de la serie completa. Además, en este caso el nivel de DMS de salida también permaneció por debajo del límite de detección a lo largo de la prueba completa. Con respecto a tiofeno, se observó avance a 6 vppb el día 29. A lo largo de los 45 días restantes de la prueba la concentración de tiofeno de salida aumentó constantemente hasta 95 vppb al EOR.

Los resultados de DMS y tiofeno para los ejemplos 6, 7 y 8 se resumen a continuación;

Tabla 6. Datos de salida de DMS

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
--	--	---------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 6	7.600	56	5	30
Ejemplo 7	7.600	--	--	ND
Ejemplo 8	7.600	--	--	ND
ND - no detectada				

Tabla 7. Datos de salida de tiofeno

	GHSV (Nm ³ /m ³ /h ⁻¹)	Punto de avance (días en línea)	Concentración de avance (vppb)	Concentración final al EOR (vppb)
Ejemplo 6	7.600	26	6	820
Ejemplo 7	7.600	29	6	170
Ejemplo 8	7.600	29	6	160

5 Estos resultados muestran que el material de desulfuración de Ni/ZnO, a pesar del contenido de metal reducido considerablemente inferior podía mantener niveles bajos de avance de azufre a lo largo de un periodo más largo que el producto a base de Cu/ZnO/Al₂O₃ coprecipitado convencional. Incluso cuando se sometió a prueba a una GHSV superior de 15.000 h⁻¹, el rendimiento de fin de ejecución del producto granulado de Ni/ZnO fue superior al del material de Cu/Zn/alúmina que funcionaba a 10.000 h⁻¹. Se considera que incluso aunque el material de Ni/ZnO contenga significativamente menos metal activo que el material convencional, puede conseguir todavía los mismos requisitos de muy alta pureza (< 2 vppb de deslizamiento de S), en condiciones industrialmente relevantes, y además puede mantener esta pureza a lo largo de un periodo más largo.

10 Aunque las diversas condiciones de reducción usadas para los materiales que contenían níquel en los ejemplos anteriores eran idénticas a las condiciones usadas en las pruebas de Cu/Zn/alúmina correspondientes, en vista del contenido de Cu y Ni inferior de los primeros, debe ser posible reducir el material en el procedimiento de la presente invención más rápidamente que el material convencional ahorrando tanto en tiempo como en gas reductor.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para desulfurar hidrocarburos que comprende las etapas de;
- (i) hacer pasar una mezcla de hidrocarburo e hidrógeno sobre un catalizador de hidrodesulfuración para convertir los compuestos de organoazufre presentes en dicho hidrocarburo en sulfuro de hidrógeno,
- 5 (ii) hacer pasar la mezcla resultante sobre un sorbente de sulfuro de hidrógeno que comprende óxido de zinc para reducir el contenido de sulfuro de hidrógeno de la mezcla y
- (iii) hacer pasar la mezcla de gas agotada en sulfuro de hidrógeno sobre un material de desulfuración adicional,
- 10 en el que el material de desulfuración adicional comprende una mezcla conformada de uno o más compuestos de níquel particulados, un material de soporte de óxido de zinc particulado y opcionalmente uno o más compuestos de metal promotor particulados seleccionados de compuestos de hierro, cobalto, cobre y metales preciosos, teniendo dicho material de desulfuración un contenido de níquel en el intervalo del 0,3% al 20% en peso y un contenido de metal promotor en el intervalo del 0 al 10% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidrocarburo es gas natural, gas residual de refinería, gas asociado, condensados de gas natural, etano, propano, butano, gas licuado de petróleo, nafta ligera, nafta pesada, queroseno, gasóleo, gas de horno coque y gas ciudad (carbón).
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el contenido de hidrógeno de la mezcla de hidrocarburo/hidrógeno está en el intervalo del 1 al 30% en volumen.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de hidrodesulfuración se selecciona de un catalizador de Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W o Co-W.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de hidrocarburo/hidrógeno se hace pasar sobre el material de desulfuración adicional a una temperatura en el intervalo de 200-400°C.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material de desulfuración adicional comprende un compuesto de metal promotor de manera que el contenido de metal promotor del material de desulfuración está en el intervalo del 0,3 al 10% en peso.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto de níquel se selecciona del grupo que consiste en metal de níquel, nitrato de níquel, acetato de níquel, óxido de níquel, hidróxido de níquel e hidroxicarbonato de níquel.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto de metal promotor es un compuesto de cobre.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de cobre se selecciona de metal de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre e hidroxicarbonato de cobre.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material de soporte de óxido de zinc se selecciona de óxido de zinc, una mezcla de óxido de zinc/alúmina o una hidrotalcita de zinc-alúmina.
- 35 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que material de desulfuración adicional comprende además un compuesto de metal alcalino seleccionado de un óxido, carbonato o hidrogenocarbonato de sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio o bario.
- 40 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material de desulfuración comprende del 0,3 al 10% en peso de níquel, del 0 al 10% en peso de cobre, del 0 al 15% en peso de alúmina, del 0 al 10% en peso de compuesto de metal alcalino, del 55 al 98% en peso de ZnO y del 0,5 al 10% en peso de material aglutinante.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material de desulfuración se proporciona en forma oxidica y el compuesto de níquel se reduce a su forma elemental mediante reacción con la mezcla gaseosa que contiene hidrógeno *in situ*.
- 45 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material de desulfuración se ha prerreducido mediante tratamiento con un gas reductor y las superficies de metal reducido pasivadas con un gas que

contiene oxígeno.

- 5 15. Procedimiento para el reformado de una alimentación de hidrocarburo que comprende las etapas de someter una mezcla de hidrocarburo e hidrógeno a un procedimiento de desulfuración según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para reducir el contenido de azufre hasta < 5 ppb en volumen, y entonces hacer pasar una mezcla del hidrocarburo desulfurado y vapor sobre un catalizador de reformado de corriente a temperatura y presión elevadas para formar una corriente de gas reformado que comprende óxidos de carbono e hidrógeno.