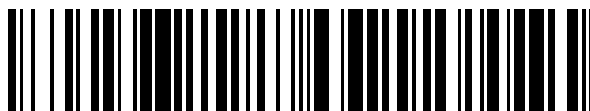


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 926**

51 Int. Cl.:

**C10G 25/00** (2006.01)  
**C10G 25/12** (2006.01)  
**C10G 55/02** (2006.01)  
**C10G 67/06** (2006.01)  
**B01J 20/02** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)  
**B01J 20/30** (2006.01)  
**B01J 20/32** (2006.01)  
**B01J 20/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2000 PCT/US2000/42740**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2018 WO01044407**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2000 E 00993412 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 1252256**

54 Título: **Proceso de desulfuración y sistemas sorbentes bimetálicos novedosos para el mismo**

30 Prioridad:

**14.12.1999 US 460067**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KHARE, GYANESH, P.**

74 Agente/Representante:

**FORTEA LAGUNA, Juan José**

ES 2 741 926 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

Proceso de desulfuración y sistemas sorbentes bimetálicos novedosos para el mismo

- 5 **[0001]** Esta invención se refiere a la retirada de azufre de las corrientes fluidas de gasolinas craqueadas. En otro aspecto, esta invención se refiere a composiciones sorbentes adecuadas para uso en la desulfuración de corrientes fluidas de gasolinas craqueadas. Un aspecto adicional de esta invención se refiere a un proceso para la producción de sorbentes de azufre para uso en la retirada de cuerpos de azufre de corrientes fluidas de gasolinas craqueadas.
- 10 **[0002]** La necesidad de combustibles de combustión más limpia ha dado como resultado un esfuerzo mundial continuo para reducir los niveles de azufre en los combustibles de gasolina y diésel. Se considera que la reducción del azufre de gasolina y diésel es un medio para mejorar la calidad del aire debido al impacto negativo que tiene el azufre del combustible sobre el rendimiento de los convertidores catalíticos de automóviles. La presencia de óxidos de azufre en el escape del motor de un automóvil inhibe y puede envenenar irreversiblemente catalizadores de metales nobles en el convertidor. Las emisiones de un convertidor ineficiente o envenenado contienen niveles de hidrocarburos no metánicos no quemados y óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono. Tales emisiones se catalizan por la luz solar para formar ozono a nivel del suelo, al que se hace referencia más comúnmente como niebla tóxica.
- 15 **[0003]** La mayor parte del azufre en la gasolina proviene de las gasolinas procesadas térmicamente. Las gasolinas procesadas térmicamente tales como, por ejemplo, gasolina craqueada térmicamente, gasolina viscorreducida, gasolina de coque y gasolina craqueada catalíticamente (denominadas colectivamente en adelante "gasolina craqueada") contienen en parte olefinas, compuestos aromáticos y compuestos que contienen azufre.
- 20 **[0004]** Puesto que la mayoría de las gasolinas, tales como por ejemplo las gasolinas de automóviles, gasolinas de carreras, gasolina de aviación y gasolinas para embarcaciones, contienen una combinación de al menos en parte gasolina craqueada, la reducción de azufre en la gasolina craqueada servirá de manera inherente para reducir los niveles de azufre en tales gasolinas.
- 25 **[0005]** La discusión pública sobre el azufre de la gasolina no se ha centrado en si los niveles de azufre deberían reducirse o no. Se ha llegado a un consenso de que una gasolina con menos azufre reduce las emisiones de los automóviles y mejora la calidad del aire. Por tanto, el debate real se ha centrado en el nivel de reducción requerido, las áreas geográficas que necesitan gasolina con menor contenido de azufre y el plazo para la implementación.
- 30 **[0006]** Dado que continúa la preocupación por el impacto de la contaminación del aire por los automóviles, está claro que se requerirán más esfuerzos para reducir los niveles de azufre en los combustibles para automóviles. Aunque los productos de gasolina actuales contienen aproximadamente 330 partes por millón con los esfuerzos continuos de la Agencia de Protección Ambiental para asegurar niveles reducidos, se ha estimado que la gasolina tendrá que tener menos de 50 partes por millón de azufre para el año 2010. (Véase Rock, K.L., Putman H.M., "Improvements in FCC Gasoline Desulfurization via Catalytic Distillation [Mejoras en la desulfuración de gasolina de FCC mediante destilación catalítica]" presentado en la Reunión Anual de 1998 de la National Petroleum Refiners Association (AM-98-37)).
- 35 **[0007]** El documento EP 0565025 A1 divulga una composición sorbente para la retirada de azufre de una corriente de queroseno, comprendiendo la composición sorbente alúmina ( $Al_2O_3$ ) en una cantidad de 11 o 10 por ciento en peso, óxido de zinc ( $ZnO$ ) en una cantidad de 46 o 50 por ciento en peso, así como cobre (22 o 10 por ciento en peso), níquel (21 o 30 por ciento en peso) en un estado de valencia reducida a través de reducción en una corriente de hidrógeno.
- 40 **[0008]** Además de la necesidad de poder producir combustibles para automóviles con bajo contenido de azufre, también es necesario un proceso que tenga un efecto mínimo sobre el contenido de olefinas de tales combustibles para mantener el número de octano (tanto el número de octano de investigación como de motor). Tal proceso sería deseable, puesto que la saturación de olefinas afecta en gran medida al número de octano. Tal efecto adverso sobre el contenido de olefinas se debe generalmente a las condiciones duras que se emplean normalmente para retirar los compuestos tiofénicos tales como, por ejemplo, los tiofenos y los alquildibenzotiofenos, que son algunos de los compuestos que contienen azufre más difíciles de retirar de las gasolinas craqueadas. Además, existe la necesidad de evitar un sistema en el que las condiciones sean tales que el contenido aromático de la gasolina craqueada también se pierda por saturación.
- 45 **[0009]** Por tanto, existe la necesidad de un proceso en el que se consiga la desulfuración y se mejore la retención de olefinas.
- 50 **[0010]** Aunque se ha demostrado en las solicitudes de patente "Desulfurization and Novel Sorbents for Same [Desulfuración y sorbentes novedosos para la misma]", número de serie 09/431.454, presentada el 1 de noviembre de 1999, y número de serie 09/431.370, presentado el 1 de noviembre de 1999, que es un sistema adecuado para la desulfuración de gasolinas craqueadas o combustibles diésel emplear un sorbente compuesto por un níquel de
- 55
- 60
- 65

valencia reducida o un metal de cobalto de valencia reducida sobre un soporte de óxido de cinc, sílice o alúmina, existe esfuerzo continuo para desarrollar sistemas adicionales que permitan la desulfuración deseada de dichas gasolinas craqueadas o combustibles diésel y que proporcionen condiciones de desulfuración alternativas o mejoradas para permitir variaciones dentro de la operación del proceso.

5 **[0011]** La presente invención proporciona un sistema sorbente novedoso para la retirada de azufre de las corrientes fluidas de gasolina craqueada.

10 **[0012]** La invención también proporciona un proceso para la producción de sorbentes novedosos que son útiles en la desulfuración de gasolina craqueada.

15 **[0013]** La invención proporciona además un proceso para la retirada de compuestos que contienen azufre de la gasolina craqueada que minimiza la pérdida de los valores de olefinas en el producto resultante, y/o una gasolina craqueada desulfurada que contiene menos de aproximadamente 100 partes por millón de azufre basado en el peso de la gasolina craqueada desulfurada y que proporciona una retención potenciada de olefinas en la gasolina craqueada.

20 **[0014]** La presente invención se basa en el descubrimiento de que a través de la utilización de un promotor bimetálico derivado de un metal, óxido de metal u precursor de óxido de metal en el que los metales se seleccionan del grupo que consiste en cobalto, níquel, hierro, manganeso, cobre, zinc, molibdeno, tungsteno, plata, estaño, vanadio y antimonio y mezclas de los mismos y en el que los metales de dicho promotor bimetálico están en un estado de valencia sustancialmente reducido, preferiblemente cero, y en el que dicho compuesto promotor bimetálico se apoya sobre un soporte adecuado, se consigue una composición sorbente novedosa que permite una fácil retirada del azufre de la gasolina craqueada mientras proporciona una mejora inesperada en la retención del contenido de olefinas en la gasolina craqueada resultante.

25 **[0015]** Por consiguiente, en un aspecto de la presente invención, se proporciona un sorbente novedoso adecuado para la retirada de azufre de gasolinas craqueadas según la reivindicación 4.

30 **[0016]** De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de una composición sorbente novedosa según la reivindicación 1.

35 **[0017]** De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para la desulfuración de una gasolina craqueada o combustible diésel según la reivindicación 8.

Descripción detallada de la invención

40 **[0018]** El término "gasolina", como se emplea en el presente documento, pretende significar una mezcla de hidrocarburos de ebullición desde aproximadamente 37,7 °C (100 °F) hasta aproximadamente 204 °C (400 °F) o cualquier fracción de la misma. Tales hidrocarburos incluirán, por ejemplo, corrientes de hidrocarburos en refinerías tales como nafta, nafta de primera destilación, nafta de coquización, gasolina catalítica, nafta viscorreducida, alquilato, isomerato o reformado.

45 **[0019]** El término "gasolina craqueada", como se emplea en el presente documento, significa hidrocarburos de ebullición desde aproximadamente 100 °F hasta aproximadamente 400 °F o cualquier fracción del mismo que sean productos de procesos térmicos o catalíticos que craquean moléculas de hidrocarburos más grandes en moléculas más pequeñas. Los ejemplos de procesos térmicos incluyen coquización, craqueo térmico y viscorreducción. El craqueo catalítico fluido y el craqueo de aceite pesado son ejemplos de craqueo catalítico. En algunos casos, la gasolina craqueada se puede fraccionar y/o hidrotratar antes de la desulfuración cuando se usa como alimentación en la práctica de esta invención.

50 **[0020]** El término "azufre", como se emplea en el presente documento, pretende significar aquellos compuestos organosulfurados tales como mercaptanos o aquellos compuestos tiofénicos normalmente presentes en las gasolinas craqueadas, que incluyen entre otros tiofeno, benzotiofeno, alquiltiofenos, alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos, así como los pesos moleculares más pesados de los mismos que están normalmente presentes en un combustible diésel de los tipos contemplados para procesamiento de acuerdo con la presente invención.

55 **[0021]** El término "gaseoso", como se emplea en el presente documento, pretende significar que el estado en el que está la gasolina craqueada o el combustible diésel de alimentación es principalmente en fase de vapor.

60 **[0022]** El término "valencia del promotor bimetálico sustancialmente reducida", como se emplea en el presente documento, pretende significar que una gran parte de la valencia de los componentes metálicos de la composición se reduce a un valor de tres o menos, preferiblemente cero.

65

- 5 **[0023]** El término "promotor bimetalico", como se usa en el presente documento, pretende significar un compuesto promotor derivado de dos metales en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, hierro, manganeso, zinc, cobre, molibdeno, plata, estaño, vanadio o antimonio y en el que el compuesto promotor bimetalico está en un estado de valencia sustancialmente reducido y en el que tal promotor está presente en una cantidad eficaz para permitir la retirada de azufre de gasolinas craqueadas.
- 10 **[0024]** El término "retención de olefinas" o "retención del contenido de olefinas", como se usa en el presente documento, pretende significar la cantidad de olefinas retenida en la gasolina craqueada después de la desulfuración en comparación con el contenido de olefinas de la corriente de gasolina craqueada antes de la desulfuración.
- 15 **[0025]** El término "soporte particulado", como se usa en el presente documento, pretende significar una partícula de soporte de un tamaño de 20 micrómetros a 1,27 cm (0,5 pulgadas).
- 20 **[0026]** El sorbente promotor bimetalico usado en la presente invención comprende un soporte que tiene combinado con el mismo una dispersión de cantidades eficaces de un promotor bimetalico. El material de soporte está compuesto por óxido de zinc en combinación con cualquier portador inorgánico y orgánico adecuado. Los ejemplos de portadores inorgánicos adecuados incluyen sílice, gel de sílice, alúmina, arcillas tales como arcilla atapulgita, arcilla de China, tierra de diatomeas, caolín y tierra de infusorios, silicato de aluminio, sílice-alúmina, titanía, circonia, aluminato de zinc, titanato de zinc, silicato de zinc, aluminato de calcio, silicato de calcio, silicato de magnesio, aluminato de magnesio, titanato de magnesio, zeolitas sintéticas y zeolitas naturales. Los ejemplos de portadores orgánicos incluyen carbón activado, coque o carbón vegetal y tamices moleculares que contienen carbono.
- 25 **[0027]** En una realización actualmente preferida de esta invención, el soporte está compuesto por óxido de zinc, sílice y alúmina.
- 30 **[0028]** Los compuestos promotores bimetalicos se pueden añadir a los componentes de soporte antes del secado y calcinación, o impregnando el material particulado de soporte secado y calcinado con una solución acuosa u orgánica que contiene los metales elementales, óxidos metálicos o compuestos que contienen metal del sistema promotor seleccionado.
- 35 **[0029]** Independientemente de los detalles de cómo se combinan los componentes sorbentes con el soporte, las composiciones sorbentes resultantes se secan a una temperatura de aproximadamente 65 °C (150 °F) a aproximadamente 177 °C (350 °F) durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas y finalmente se calcinan en aire a una temperatura de aproximadamente 400 °F a aproximadamente 815,5 °C (1500 °F), preferiblemente de aproximadamente 426,6 °C (800 °F) a aproximadamente 704,4 °C (1300 °F), durante un período de 0,5 a aproximadamente 12 horas, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas.
- 40 **[0030]** En la formación de los sistemas sorbentes bimetalicos de la presente invención, se seleccionan los metales apropiados de tal modo que la relación de los dos metales que forman el promotor esté en el intervalo de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20.
- 45 **[0031]** En una realización actualmente preferida de esta invención, el promotor bimetalico es una mezcla de níquel y cobalto sobre un soporte particulado que está compuesto por óxido de zinc, sílice y alúmina.
- 50 **[0032]** En otra realización actualmente preferida de esta invención en la que el promotor bimetalico está formado por níquel y cobalto, la relación de los dos metales componentes está en el intervalo de aproximadamente 1:1.
- 55 **[0033]** El óxido de zinc usado en la preparación de la composición sorbente actualmente preferida puede estar en forma de óxido de zinc o en forma de uno o más compuestos de zinc que son convertibles en óxido de zinc en las condiciones de preparación descritas en el presente documento. Los ejemplos de tales compuestos de zinc incluyen, pero sin limitación, sulfuro de zinc, sulfato de zinc, hidróxido de zinc, carbonato de zinc, acetato de zinc y nitrato de zinc. Preferiblemente, el óxido de zinc está en forma de óxido de zinc en polvo.
- 60 **[0034]** La sílice usada en la preparación de tales composiciones sorbentes puede estar en forma de sílice o en forma de uno o más compuestos que contienen silicio. Se puede emplear cualquier tipo adecuado de sílice en las composiciones sorbentes de la presente invención. Los ejemplos de tipos adecuados de sílice incluyen diatomita, silicalita, coloide de sílice, sílice hidrolizada con llama, sílice hidrolizada, gel de sílice y sílice precipitada, siendo actualmente preferida la diatomita. Además, también se pueden emplear compuestos de silicio que son convertibles en sílice, tales como ácido silícico, silicato de sodio y silicato de amonio. Preferiblemente, la sílice está en forma de diatomita.
- 65 **[0035]** El componente de alúmina de partida de la composición sorbente preferida puede ser cualquier material de alúmina disponible comercialmente adecuado, incluyendo soluciones de alúmina coloidal y, en general, aquellos compuestos de alúmina producidos por la deshidratación de hidratos de alúmina.

- 5 **[0036]** El óxido de zinc estará generalmente presente en la composición sorbente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, y preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 por ciento en peso cuando tales porcentajes en peso se expresan en términos de óxido de cinc basados en el peso total de la composición sorbente.
- 10 **[0037]** La sílice generalmente estará presente en la composición sorbente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso cuando los porcentajes en peso se expresan en términos de sílice basados en el peso total de la composición sorbente.
- 15 **[0038]** La alúmina estará generalmente presente en la composición sorbente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5,0 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 5,0 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso cuando dichos porcentajes en peso se expresan en términos del peso de alúmina en comparación con el peso total del sistema sorbente.
- 20 **[0039]** En la fabricación de la composición sorbente actualmente preferible, los componentes primarios de óxido de zinc, sílice y alúmina se combinan juntos en proporciones apropiadas de cualquier manera adecuada que proporcione la mezcla íntima de los componentes para proporcionar una mezcla sustancialmente homogénea.
- 25 **[0040]** Se puede usar cualquier medio adecuado para mezclar los componentes sorbentes para conseguir la dispersión deseada de los materiales. Tales medios incluyen, entre otros, tambores, cubiertas o canales estacionarios, mezcladores Muller, que son de tipo discontinuo o continuo, mezcladores de impacto y similares. Actualmente se prefiere usar un mezclador Muller en el mezclado de los componentes de sílice, alúmina y óxido de zinc.
- 30 **[0041]** Una vez que los componentes sorbentes se mezclan apropiadamente para proporcionar una mezcla conformable, la mezcla resultante puede estar en forma de mezcla húmeda, masa, pasta o suspensión. Si la mezcla resultante está en forma de una mezcla húmeda, la mezcla húmeda se puede densificar y después de ello particular a través de la granulación de la mezcla densificada después del secado y la calcinación de la misma. Cuando la mezcla de óxido de zinc, sílice y alúmina da como resultado una forma de la mezcla que está en estado de masa o en estado de pasta, la mezcla se puede conformar para formar un gránulo, producto extruido, comprimido, esfera, píldora o microesfera particulados. Actualmente, se prefieren los productos extruidos cilíndricos que tienen de 0,08 cm (1/32 pulgada) a 1/2 pulgada de diámetro y cualquier longitud adecuada. El material particulado resultante se seca entonces y se calcina entonces. Cuando la mezcla está en forma de una suspensión, se consigue la particulación de la misma mediante secado por pulverización de la suspensión para formar microesferas de la misma que tienen un tamaño de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 micrómetros. Tales microesferas se someten entonces a secado y calcinación. Después del secado y la calcinación de la mezcla particulada, se puede impregnar el material particulado resultante con los componentes promotores bimetálicos seleccionados en forma de una solución, ya sea acuosa u orgánica, que contiene los compuestos de metales elementales, óxido metálico o precursores de óxido metálico. Si se desea, el componente promotor bimetálico puede incorporarse en la mezcla conformable que puede estar en forma de una mezcla húmeda, masa, pasta o una suspensión; que entonces se conforma para formar un gránulo, producto extruido, esfera de comprimido, píldora o microesfera.
- 45 **[0042]** El secado de las partículas de soporte se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 °F a aproximadamente 350 °F, durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas.
- 50 **[0043]** La calcinación de las partículas de soporte se lleva a cabo a una temperatura en el rango de aproximadamente 400 °F a aproximadamente 1500 °F, preferiblemente de aproximadamente 800 °F a aproximadamente 1300 °F durante un período de tiempo en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas.
- 55 **[0044]** La impregnación del soporte particulado se puede conseguir mediante el uso de soluciones del metal seleccionado que se forman por el metal per se, óxido de metal o un precursor para el mismo. Tal impregnación se puede llevar a cabo en etapas separadas, por lo que el soporte particulado se seca o se seca y se calcina antes de la adición del segundo componente metálico al soporte.
- 60 **[0045]** Después de la impregnación de las composiciones particuladas con el promotor bimetálico apropiado, se somete el material particulado impregnado resultante entonces a secado y calcinación en las condiciones señaladas anteriormente antes de someter el material particulado calcinado a reducción con un agente reductor, preferiblemente hidrógeno.
- 65 **[0046]** Los metales elementales, óxidos metálicos o compuestos que contienen metal del promotor bimetálico seleccionado se pueden agregar a la mezcla particulada por impregnación de la mezcla con una solución, ya sea

acuosa u orgánica, que contiene el metal elemental, óxido metálico o compuestos que contienen metal seleccionados.

5 **[0047]** La solución de impregnación es cualquier solución acuosa u orgánica y las cantidades de tales soluciones son tales que proporcionan la impregnación del soporte particulado de tal manera que la composición bimetálica final, cuando se reduce, contiene un contenido de promotor bimetálico suficiente para permitir la retirada de azufre de las corrientes de gasolina craqueada cuando se pone en contacto con las mismas, mientras se efectúa una potenciación de la retención de olefinas en el producto de gasolina craqueada resultante.

10 **[0048]** Una vez que se ha incorporado el promotor bimetálico en el soporte particulado, se consigue la valencia reducida deseada de los metales secando la composición resultante seguido de calcinación y sometiendo después de ello la composición calcinada resultante a reducción con un agente reductor adecuado, preferiblemente hidrógeno, para producir una composición que tenga un contenido de metales de valencia sustancialmente reducida que esté presente en una cantidad que permita la retirada del azufre de una gasolina craqueada y que  
15 consiga la retención de olefinas potenciada deseada.

**[0049]** Las composiciones promotoras bimetálicas sólidas de esta invención tienen la capacidad de reaccionar con y/o quimiosorber compuestos organosulfurados, tales como compuestos tiofénicos. También es preferible que los sorbentes retiren las diolefinas y otros compuestos formadores de goma de la gasolina craqueada.  
20

**[0050]** De lo anterior, se puede apreciar en una realización que las composiciones sorbentes que son útiles en el proceso de desulfuración de esta invención se pueden preparar mediante un proceso que comprende:

25 (a) mezclar óxido de zinc, sílice y alúmina para formar una mezcla de los mismos en forma de mezcla húmeda, masa, pasta o suspensión;

(b) particular la mezcla resultante para formar material particulado de la misma en forma de uno de gránulos, productos extruidos, comprimidos, píldoras, esferas o microsferas;

30 (c) secar el material particulado resultante;

(d) calcinar el material particulado secado;

35 (e) impregnar el material particulado calcinado resultante con promotor bimetálico;

(f) secar el material particulado impregnado;

(g) calcinar el material particulado secado resultante; y

40 (h) reducir el producto particulado calcinado de (g) con un agente reductor adecuado para producir una composición particulada que tiene un contenido de promotor bimetálico sustancialmente reducido en la misma, y en el que el contenido de promotor bimetálico de valencia reducida está presente en una cantidad suficiente para permitir la retirada con el mismo del azufre de una corriente de gasolina craqueada cuando se pone en contacto con el sorbente particulado que contiene promotor bimetálico de valencia sustancialmente reducida  
45 resultante.

**[0051]** Si se desea, los componentes del promotor bimetálico se pueden añadir al soporte individualmente en lugar de mediante coimpregnación.

50 **[0052]** Además, el soporte impregnado se puede secar y calcinar después de la adición de cada componente del promotor bimetálico.

**[0053]** Además, los componentes del promotor bimetálico se pueden añadir a la mezcla de soporte antes de la particulación de la composición sorbente, en cuyo caso la composición resultante se puede secar y calcinar después de ello.  
55

**[0054]** El proceso para usar los sorbentes novedosos para desulfurar gasolina craqueada para proporcionar una gasolina craqueada desulfurada con retención de olefinas mejorada comprende:

60 (a) desulfurar en una zona de desulfuración una gasolina craqueada con sorbente que contiene promotor bimetálico sólido de valencia reducida;

(b) separar la gasolina craqueada desulfurada del sorbente sólido sulfurado resultante;

65 (c) regenerar al menos una parte del sorbente sólido sulfurado para producir un sorbente sólido desulfurado regenerado;

(d) reducir al menos una parte del sorbente sólido regenerado para producir un sorbente que contiene promotor bimetálico sólido de valencia reducida; y después de ello

5 (e) devolver al menos una parte del sorbente que contiene promotor bimetálico sólido de valencia reducida a la zona de desulfuración.

10 **[0055]** La etapa de desulfuración (a) de la presente invención se lleva a cabo en un conjunto de condiciones que incluyen la presión total, la temperatura, la velocidad espacial horaria en peso y el flujo de hidrógeno. Estas condiciones son tales que el sorbente sólido que contiene níquel reducido puede desulfurar la gasolina craqueada o el combustible diésel para producir una gasolina craqueada desulfurada o un combustible diésel desulfurado y un sorbente sulfurado.

15 **[0056]** Al llevar a cabo la etapa de desulfuración del proceso de la presente invención, se prefiere que la gasolina craqueada de alimentación esté en fase de vapor. Sin embargo, en la práctica de la invención no es esencial, aunque se prefiere, que la alimentación esté totalmente en estado de vapor o gaseoso.

20 **[0057]** La presión total puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,10 MPa (15 psia) a aproximadamente 10,34 MPa (1500 psia). Sin embargo, actualmente se prefiere que la presión total esté en el intervalo de aproximadamente 0,34 MPa (50 psia) a aproximadamente 3,45 MPa (500 psia).

25 **[0058]** En general, la temperatura debería ser suficiente para mantener la gasolina craqueada esencialmente en fase de vapor. Aunque tales temperaturas pueden estar en el intervalo de aproximadamente 100 °F a aproximadamente 537,8 °C (1000 °F), actualmente se prefiere que la temperatura esté en el intervalo de aproximadamente 400 °F a aproximadamente 800 °F cuando se trate como gasolina craqueada.

30 **[0059]** La velocidad espacial horaria en peso (WHSV, por sus siglas en inglés) se define como las libras de alimentación de hidrocarburos por libra de sorbente en la zona de desulfuración por hora. En la práctica de la presente invención, tal WHSV debería estar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 h<sup>-1</sup>.

35 **[0060]** Al llevar a cabo la etapa de desulfuración, se prefiere actualmente emplear un agente que interfiera con cualquier posible quimisorción o reacción de los compuestos olefínicos y aromáticos en los fluidos que se tratan con el sorbente que contiene promotor bimetálico sólido reducido. Tal agente actualmente se prefiere que sea hidrógeno.

40 **[0061]** El flujo de hidrógeno en la zona de desulfuración es generalmente tal que la relación molar de hidrógeno a alimentación de hidrocarburo está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3,0.

45 **[0062]** La zona de desulfuración puede ser cualquier zona en la que pueda tener lugar la desulfuración de la gasolina craqueada o el combustible diésel de alimentación. Son ejemplos de zonas adecuadas reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho fluidizado y reactores de transporte. Actualmente, se prefiere un reactor de lecho fluidizado o un reactor de lecho fijo.

50 **[0063]** Si se desea, durante la desulfuración de los fluidos vaporizados, se pueden usar diluyentes tales como metano, dióxido de carbono, gases de combustión y nitrógeno. Por tanto, no es esencial para la práctica del proceso de la presente invención que se emplee un hidrógeno de alta pureza para lograr la desulfuración deseada de la gasolina craqueada o el combustible diésel.

55 **[0064]** Actualmente, cuando se utiliza un sistema fluidizado, se prefiere que se use un sorbente que contiene un promotor bimetálico sólido reducido que tiene un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 1000 micrómetros. Preferiblemente, tales sorbentes deberían tener un tamaño de partícula de aproximadamente 40 a aproximadamente 500 micrómetros. Cuando se emplea un sistema de lecho fijo para la práctica del proceso de desulfuración de esta invención, el sorbente debería ser tal que tenga un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 1/32 de pulgada a aproximadamente 1/2 pulgada de diámetro.

60 **[0065]** Además, actualmente se prefiere usar sorbentes que contienen metales sólidos reducidos que tienen un área superficial de aproximadamente 1 metro cuadrado por gramo a aproximadamente 1000 metros cuadrados por gramo de sorbente sólido.

65 **[0066]** La separación de los fluidos desulfurados gaseosos o vaporizados y el sorbente sulfurado se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica que pueda separar un sólido de un gas. Son ejemplos de tales medios dispositivos ciclónicos, cámaras de sedimentación u otros dispositivos de impactos para separar sólidos y gases. La gasolina craqueada gaseosa desulfurada o el combustible diésel desulfurado se pueden recuperar entonces y preferiblemente licuar.

- [0067]** La gasolina craqueada gaseosa es una composición que contiene en parte olefinas, compuestos aromáticos y compuestos que contienen azufre, así como parafinas y naftenos.
- 5 **[0068]** La cantidad de olefinas en la gasolina craqueada gaseosa está generalmente en el intervalo de aproximadamente 10 a 35 por ciento en peso basado en el peso de la gasolina craqueada gaseosa.
- [0069]** La cantidad de compuestos aromáticos en la gasolina craqueada gaseosa está generalmente en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 40 por ciento en peso basado en el peso de la gasolina craqueada gaseosa.
- 10 **[0070]** La cantidad de azufre en las gasolinas craqueadas puede variar desde aproximadamente 100 partes por millón de azufre en peso de la gasolina craqueada gaseosa hasta aproximadamente 10.000 partes por millón de azufre por peso de la gasolina craqueada gaseosa antes del tratamiento de tales fluidos con el sistema sorbente de la presente invención.
- 15 **[0071]** Aunque la retención de olefinas mejorada en gasolinas craqueadas se consigue mediante el uso de sorbentes que contienen el promotor bimetálico novedoso de la presente invención para la desulfuración de una corriente de gasolina craqueada, los sorbentes también se pueden usar para desulfurar una corriente de combustible diésel, aunque tales combustibles diésel no tienen contenido de olefinas, contienen de 10 a 90 por ciento en peso de compuestos aromáticos así como tienen un contenido de azufre de 100 partes por millón a aproximadamente 50.000 partes por millón.
- 20 **[0072]** La cantidad de azufre en gasolinas craqueadas o en combustibles diésel después del tratamiento de los mismos de acuerdo con el proceso de desulfuración de esta invención es menor de 100 partes por millón.
- 25 **[0073]** Al llevar a cabo el proceso de esta invención, si se desea, se puede insertar una unidad de extracción antes del regenerador para la regeneración del sorbente sulfurado que servirá para retirar una parte, preferiblemente todo, de cualquier hidrocarburo del sorbente sulfurado, o antes de la zona de reducción con hidrógeno para retirar el oxígeno y el dióxido de azufre del sistema antes de la introducción del sorbente regenerado en la zona de activación del sorbente. La extracción comprende un conjunto de condiciones que incluye presión total, temperatura y presión parcial del agente de extracción.
- 30 **[0074]** Preferiblemente, la presión total en un extractor, cuando se emplea, está en un intervalo de aproximadamente 0,17 MPa (25 psia) a aproximadamente 500 psia.
- 35 **[0075]** La temperatura para tales extractores puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 °F a aproximadamente 1000 °F.
- 40 **[0076]** El agente de extracción es una composición que ayuda a retirar los hidrocarburos del sorbente sólido sulfurado. Actualmente, el agente de extracción preferido es nitrógeno.
- [0077]** La zona de regeneración de sorbente emplea un conjunto de condiciones tales que al menos una porción del sorbente sulfurado se desulfura.
- 45 **[0078]** La presión total en la zona de regeneración está generalmente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1500 psia. Actualmente se prefiere una presión total en el intervalo de aproximadamente 25 psia a aproximadamente 500 psia.
- 50 **[0079]** La presión parcial del agente de retirada de azufre está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1 por ciento a aproximadamente 25 por ciento de la presión total.
- [0080]** El agente de retirada de azufre es una composición que ayuda a generar compuestos gaseosos que contienen oxígeno, tales como dióxido de azufre, así como a quemar cualquier depósito de hidrocarburos restante que pudiera estar presente. Actualmente, los gases que contienen oxígeno, tales como el aire, son el agente de retirada de azufre preferido.
- 55 **[0081]** La temperatura en la zona de regeneración es generalmente de aproximadamente 100 °F a aproximadamente 1500 °F, siendo actualmente preferible una temperatura en el intervalo de aproximadamente 800 °F a aproximadamente 648,9 °C (1200 °F).
- 60 **[0082]** La zona de regeneración puede ser cualquier recipiente en el que pueda tener lugar la desulfuración o regeneración del sorbente sulfurado.
- 65 **[0083]** El sorbente desulfurado se reduce entonces en una zona de activación con un agente reductor de modo que al menos una parte del contenido de promotor bimetálico de la composición sorbente se reduzca para producir



un sorbente sólido que contiene metal reducido que tiene una cantidad de metales reducidos en el mismo para permitir la retirada de componentes sulfurados de una corriente de gasolina craqueada o combustible diésel.

**[0084]** En general, cuando se practica el proceso de esta invención, la reducción del sorbente que contiene promotor bimetálico sólido desulfurado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °F a aproximadamente 1500 °F y una presión en el intervalo de aproximadamente 15 a 1500 psia. Tal reducción se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para conseguir el nivel deseado de reducción de metal en el sistema sorbente. Tal reducción generalmente se puede conseguir en un período de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 horas.

**[0085]** Después de la activación del sorbente particulado regenerado, al menos una parte del sorbente activado (reducido) resultante puede devolverse a la unidad de desulfuración.

**[0086]** Cuando se lleva a cabo el proceso de la presente invención en un sistema de lecho fijo, las etapas de desulfuración, regeneración, extracción y activación se logran en una sola zona o recipiente.

**[0087]** La gasolina craqueada desulfurada resultante de la práctica de la presente invención se puede usar en la formulación de mezclas de gasolina para proporcionar productos de gasolina adecuados para el consumo comercial.

**[0088]** Los combustibles diésel desulfurados resultantes de la práctica de la presente invención pueden usarse igualmente para consumo comercial cuando se desee un combustible con bajo contenido de azufre.

#### EJEMPLOS

**[0089]** Los siguientes ejemplos pretenden ser ilustrativos de la presente invención y enseñar a un experto en la técnica a realizar y usar la invención. Estos ejemplos no pretenden limitar la invención de ninguna manera.

#### EJEMPLO I (no según la invención)

**[0090]** Se produjo un sorbente metálico sólido de níquel reducido (sorbente A, que contiene 30 % de níquel) mezclando en seco 44,13 kg (20,02 libras) de sílice de diatomita y 55,18 kg (25,03 libras) de óxido de zinc en un mezcladora Muller durante 15 minutos para producir una primera mezcla. Mientras se mezclaba, se añadieron al mezclador Muller una solución que contenía 14,07 (6,38 libras) de alúmina Disperal (Condea), 49,6 kg (22,5 libras) de agua desionizada y 316 gramos de ácido acético glacial para producir una segunda mezcla. Después de añadir estos componentes, se continuó el mezclado durante 30 minutos adicionales. Se secó entonces esta segunda mezcla a 148,9 °C (300 °F) durante 1 hora y se calcinó entonces a 635 °C (1175 °F) durante 1 hora para formar una tercera mezcla. Se particuló entonces esta tercera mezcla por granulación usando un granulador Stokes Pennwalt equipado con un tamiz de malla 50. Se impregnó entonces la mezcla granulada resultante con 336,9 gramos de nitrato de níquel hexahidratado disuelto en 44 gramos de agua desionizada por 454 gramos de la tercera mezcla granulada para producir un material particulado impregnado. Se secó la mezcla impregnada a 300 °F durante una hora y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora para formar una composición sólida que contiene óxido de níquel particulado. Se sometieron 454 gramos del primer sorbente impregnado con níquel a una segunda impregnación con 336,9 gramos de nitrato de níquel hexahidratado disuelto en 44 gramos de agua desionizada. Después de la segunda impregnación, una vez más se secó el material particulado impregnado a 300 °F durante una hora y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora.

**[0091]** Se redujo el material particulado que contenía óxido de níquel sometiéndolo a una temperatura de 371,1 °C (700 °F), una presión total de 0,10 MPa (15 psia) y una presión parcial de hidrógeno de 15 psi durante 0,5 h para producir un sorbente de níquel sólido reducido en el que el componente de níquel de la composición sorbente se redujo sustancialmente a valencia cero.

**[0092]** La reducción de la composición calcinada sólida particulada que comprende óxido de zinc, sílice, alúmina y un compuesto de níquel para obtener el sorbente deseado que tiene un contenido de níquel de valencia reducida se lleva a cabo en el reactor como se describe en el Ejemplo IV.

#### EJEMPLO II (no según la invención)

**[0093]** Se produjo un sorbente metálico sólido de cobalto reducido (sorbente B que contiene 30 % de cobalto) mezclando en seco 20,02 libras de sílice de diatomita y 25,03 de óxido de zinc en un mezclador Muller durante 15 minutos para producir una primera mezcla. Mientras se mezclaba, se añadieron al mezclador Muller una solución que contenía 6,38 libras de alúmina Disperal (Condea), 22,5 libras de agua desionizada y 316 gramos de ácido acético glacial para producir una segunda mezcla. Después de añadir estos componentes, se continuó el mezclado durante 30 minutos adicionales. Se secó entonces esta segunda mezcla a 300 °F durante 16 horas y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora para formar una tercera mezcla. Se particularizó entonces esta tercera mezcla por granulación usando un granulador Stokes Pennwalt equipado con un tamiz de malla 50. Se

impregnaron entonces 200 gramos de la mezcla granulada resultante con 148 gramos de nitrato de cobalto hexahidratado disuelto en 43 gramos de agua desionizada caliente [93,3 °C (200 °F)] para producir una mezcla impregnada particulada. Se secó el material particulado impregnado a 300 °F durante una hora y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora. Se impregnaron 100 gramos del material particulado calcinado con una solución de 74 gramos de nitrato de cobalto hexahidratado disuelto en 8 gramos de agua desionizada caliente para producir un producto particulado impregnado que se secó entonces a 300 °F durante una hora y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora para formar un sorbente sólido de óxido de cobalto.

**[0094]** Se redujo entonces el sorbente sólido de óxido de cobalto sometiéndolo a una temperatura de 700 °F, una presión total de 15 psia y una presión parcial de hidrógeno de 15 psi durante 60 minutos para producir un sorbente sólido de cobalto reducido en el que el componente de cobalto del sorbente se redujo sustancialmente a valencia cero.

### EJEMPLO III

**[0095]** Se produjo un sorbente bimetálico sólido de níquel-cobalto reducido (sorbente C, que contiene 15 % de níquel y cobalto) mezclando en seco 20,02 libras de diatomita-óxido de zinc en un mezclador Muller durante 15 minutos para producir una primera mezcla. Mientras se mezclaba, se añadieron al mezclador Muller una solución que contenía 6,38 libras de alúmina Disperal (Condea), 22,5 libras de agua desionizada y 316 gramos de ácido acético glacial para producir una segunda mezcla. Después de añadir estos componentes, se continuó el mezclado durante 30 minutos adicionales. Se secó entonces esta segunda mezcla a 300 °F durante 16 horas y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora para formar una tercera mezcla. Se particularizó entonces esta tercera mezcla por granulación usando un granulador Stokes Pennwalt equipado con un tamiz de malla 50. Se impregnaron entonces 200 gramos de la mezcla granulada resultante con 148 gramos de nitrato de cobalto hexahidratado disuelto en 43 gramos de agua desionizada caliente (200 °F) para producir una mezcla impregnada particulada. Se secó el material particulado impregnado a 300 °F durante una hora y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora. Se impregnaron 100 gramos del material particulado impregnado con cobalto, secado y calcinado con una solución de 74,3 gramos de nitrato de cobalto hexahidratado disuelto en 6,4 gramos de agua desionizada caliente para producir un producto particulado impregnado que se secó entonces a 300 °F durante una hora y se calcinó entonces a 1175 °F durante una hora para formar un sorbente sólido de óxido de cobalto-níquel.

**[0096]** Se redujo entonces el sorbente sólido de óxido de cobalto-níquel sometiéndolo a una temperatura de 700 °F, una presión total de 15 psia y una presión parcial de hidrógeno de 15 psi durante 60 minutos para producir un sorbente sólido de cobalto-níquel reducido en el que el componente de cobalto-níquel de la composición sorbente se redujo sustancialmente a valencia cero.

**[0097]** Se llevó a cabo la reducción de la composición calcinada sólida particulada que comprende óxido de zinc, sílice, alúmina y un compuesto de níquel para obtener el sorbente deseado que tiene un contenido de cobalto-níquel de valencia reducida en el reactor como se describe en el Ejemplo IV.

### EJEMPLO IV

**[0098]** Se ensayó en los sorbentes metálicos sólidos reducidos particulados como se prepararon en el Ejemplo I-III su capacidad de desulfuración como sigue.

**[0099]** Se cargó un tubo de reactor de cuarzo de 1 pulgada con las cantidades indicadas como se señalan a continuación de los sorbentes del Ejemplo I-III. Se colocó el sorbente metálico sólido sobre una frita en el medio del reactor y se sometió a reducción con hidrógeno como se señala en los Ejemplos I-III. Se bombeó ascendentemente a través del reactor gasolina craqueada gaseosa que tiene aproximadamente 345 partes por millón de azufre en peso de compuestos que contienen azufre basado en el peso de la gasolina craqueada gaseosa y que tiene aproximadamente 95 por ciento en peso de compuestos tiofénicos (tales como, por ejemplo, alquilbenzotiofenos, alquiltiofenos, benzotiofeno y tiofeno) basado en el peso del compuesto que contiene azufre en la gasolina craqueada gaseosa. La tasa fue de 13,4 mililitros por hora. Esto produjo un sorbente sólido sulfurado y gasolina craqueada gaseosa desulfurada.

**[0100]** Tanto el sorbente A (30 % de níquel) como el sorbente B (30 % de cobalto) era efectivos para retirar el contenido de azufre de la gasolina desde 345 ppm a menos de 5 ppm en las condiciones mostradas en la Tabla I. Sin embargo, en las condiciones de desulfuración, se señaló una pérdida significativa del contenido de olefinas, es decir, el contenido de olefinas de la gasolina se redujo de 22,0 por ciento en peso en la alimentación a 11,0 y 14,0 por ciento en peso en el producto cuando se utilizaron sorbente A y sorbente B para retirar el azufre.

**[0101]** Se probó el sorbente C de la invención durante dos ciclos. Después del ciclo 1, se sometió el sorbente C sulfurado a condiciones de desulfuración que incluían una temperatura de 482,2 °C (900 °F), una presión total de 15 psia y una presión parcial de oxígeno de 0,6 a 3,1 psi durante un período de tiempo de 1-2 horas. Se hace referencia a tales condiciones en adelante como "condiciones de regeneración" para producir un sorbente

bimetálico desulfurado. Se sometió entonces este sorbente a condiciones reductoras que incluían una temperatura de 700 °F, una presión total de 15 psia y una presión parcial de hidrógeno de 15 psi durante un período de tiempo de 1,25 horas. Se hace referencia a tales condiciones en adelante como "condiciones reductoras".

- 5 **[0102]** Se usó entonces la composición sorbente metálica de cobalto-níquel reducida sólida resultante en el ciclo 2). Una vez más, se dio como resultado una reducción en el contenido de azufre desde 345 ppm a menor o igual a 5 ppm cuando se probó el sorbente C de la invención, que contenía una combinación de 15 por ciento en peso de cobalto y níquel, y se descubrió inesperadamente que la retención de olefinas mejoraba drásticamente comparación con sorbente A o sorbente B que contenían solo níquel o cobalto, respectivamente. Aparentemente, un efecto sinérgico inesperado de la combinación de los dos metales da como resultado la retención de olefinas de 18,3 por ciento en peso frente a 22,0 por ciento en peso en la alimentación, mientras que en el caso de sorbente A (30 por ciento en peso de níquel) y sorbente B (30 por ciento en peso de cobalto), se reducía el contenido de olefinas de la corriente tratada a 11 y 14 por ciento en peso, respectivamente.
- 10
- 15 **[0103]** Los resultados de la prueba se exponen en la Tabla I.

TABLA I					
Condiciones del reactor	Sorbente A	Sorbente B	Sorbente C		
Cantidad (gramos)	10	10	10		
TP <sup>1</sup>	15	15	15		
HPP <sup>2</sup>	13,2	13,2	13,2		
°F	700	700	700		
TOS <sup>3</sup>				Ciclo 1	Ciclo 2
1	<5	5		<5	5
2	<5	<5		<5	5
3	<5	<5		<5	<5
4	<5	<5		5	5
5		<5			
% en peso de olefinas	11,0	14,0		18,3 <sup>5</sup>	
<sup>1</sup> Presión total en psia					
<sup>2</sup> Presión parcial de hidrógeno en psi					
<sup>3</sup> El tiempo de corriente en horas					
<sup>4</sup> La cantidad de compuestos que contienen azufre que quedan en la gasolina craqueada desulfurada en partes por millón de azufre por peso de la gasolina craqueada desulfurada.					
<sup>5</sup> Contenidos de olefinas medidos en una muestra compuesta de la tanda 1 y la tanda 2					

#### EJEMPLO V

- 20 **[0104]** Se preparó una segunda composición sorbente sólida bimetálica de níquel-cobre reducida que contiene 15 % de níquel y 5 % de cobre (sorbente D) como sigue:  
Se mezclaron 363 gramos de sílice de diatomita con 443 gramos de solución de alúmina Nyacol Al-20 en un mezclador Muller. Mientras se mezclaba, se añadieron 454 gramos de polvo de óxido de zinc seco a la mezcla anterior y se mezclaron adicionalmente durante 30 minutos para formar una pasta extruible. Se extruyó esta pasta a través de un extrusor Bonnot de laboratorio de 1 pulgada que emplea un troquel que contiene orificios de 0,15 cm (1/16 pulgada). Se secó el producto extruido húmedo a 300 °F durante una hora y se calcinó a 1175 °F durante una hora. Se impregnaron entonces 500 gramos de producto extruido secado con una solución de 371,4 gramos de nitrato de níquel hexahidratado disuelto en 36,5 ml de agua desionizada. Se secaron las impregnaciones de níquel a 300 °F durante una hora y se calcinaron entonces a 1175 °F durante una hora. Se sometieron 100 gramos del primer sorbente impregnado con níquel a una segunda impregnación con 19,0 gramos de nitrato de cobre trihidratado disuelto en 27 gramos de agua desionizada. Después de la segunda impregnación, una vez más se secaron los productos extruidos impregnados a 300 °F durante una hora y se calcinaron entonces a 500 °C (932 °F) durante una hora.
- 25
- 30
- 35 **[0105]** Se molió el sorbente de óxido de níquel sólido extruido a partículas de tamaño de malla 12 x 12 y se redujo entonces en el reactor sometándolo a una temperatura de 700 °F, una presión total de 15 psia y una presión

parcial de hidrógeno de 15 psia durante 2 horas para producir un sorbente promotor bimetálico sólido reducido en el que el componente promotor bimetálico del sorbente se redujo sustancialmente.

EJEMPLO VI

5 **[0106]** Se probó en el sorbente de níquel-cobre reducido vendido particulado, como se prepara en el Ejemplo V, su capacidad de desulfuración como se describe en el Ejemplo IV. Los resultados de las pruebas mostradas en la Tabla II demuestran claramente la eficacia del promotor bimetálico, sorbente D, para retirar el azufre de la gasolina desde 345 ppm hasta aproximadamente menos de 5 ppm. Se descubrió inesperadamente que el sorbente bimetálico de níquel-cobre efectuaba una retención mejorada del contenido de olefinas (15,8 por ciento en peso) en comparación con un sorbente que solo contiene níquel (11,0 por ciento en peso). La alimentación de gasolina contenía 22,0 por ciento en peso de olefinas.

10 **[0107]** Los resultados de la prueba se exponen en la Tabla II.

15

TABLA II	
Condiciones del reactor	Sorbente D
Cantidad (g)	10
TP <sup>1</sup>	15
HPP <sup>2</sup>	13,2
°F	700
TOS <sup>3</sup>	Azufre <sup>4</sup>
1	<5
2	5
3	<5
% en peso de olefinas	15,8
<sup>1</sup> Presión total en psia <sup>2</sup> Presión parcial de hidrógeno en psi <sup>3</sup> El tiempo de corriente en horas <sup>4</sup> La cantidad de compuestos que contienen azufre que quedan en la gasolina craqueada desulfurada en partes por millón de azufre por peso de la gasolina craqueada desulfurada. <sup>5</sup> Contenidos de olefinas medidos en una muestra compuesta de la tanda 1 y la tanda 2	

**[0108]** Los ejemplos específicos divulgados en el presente documento han de considerarse como principalmente ilustrativos.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la producción de una composición sorbente adecuada para la retirada de azufre de gasolina craqueada o combustible diésel, que comprende:
- 5 (a) mezclar óxido de zinc, sílice y alúmina para formar una mezcla de los mismos en forma de mezcla húmeda, masa, pasta o suspensión;
- 10 (b) particular la mezcla resultante para formar material particulado de la misma en forma de uno de gránulos, productos extruidos, comprimidos, píldoras, esferas o microesferas;
- (c) secar el material particulado resultante;
- 15 (d) calcinar el material particulado secado;
- (e) impregnar el material particulado calcinado con un promotor bimetalico formado por dos metales cualesquiera seleccionados de níquel, cobalto, hierro, manganeso, cobre, zinc, molibdeno, tungsteno, plata, estaño, antimonio o vanadio;
- 20 (f) secar el material particulado impregnado de la etapa (e);
- (g) calcinar el material particulado secado de la etapa (f); y después de ello
- 25 (h) reducir el material particulado calcinado resultante de la etapa (g) con hidrógeno para producir la composición sorbente, en el que el promotor bimetalico está presente en un estado de valencia reducida y la relación en peso de los metales de dicho promotor bimetalico está en el intervalo de 20:1 a 1:20.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material particulado se seca a una temperatura en el intervalo de 65,5 a 177 °C (150 a 350 °F).
- 30 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material particulado se calcina a una temperatura en el intervalo de 204 a 815,5 °C (400 a 1500 °F).
- 35 4. Una composición sorbente adecuada para la retirada de azufre de gasolinas craqueadas que está compuesto por
- 40 (a) un promotor bimetalico, en el que el promotor bimetalico está formado por dos metales cualesquiera seleccionados de níquel, cobalto, hierro, manganeso, cobre, zinc, molibdeno, tungsteno, plata, estaño, antimonio o vanadio, y en el que la relación en peso de los metales de dicho el promotor bimetalico está en el intervalo de 20:1 a 1:20, y
- 45 (b) un soporte particulado, en el que dicho soporte está compuesto por óxido de zinc, sílice y alúmina, y en el que dicho óxido de zinc está presente en una cantidad en el intervalo de 15 a 60 por ciento en peso, dicha sílice está presente en una cantidad en el intervalo de 20 a 60 por ciento en peso, y dicha alúmina está presente en una cantidad en el intervalo de 5,0 a 15 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición sorbente;
- en la que el promotor bimetalico está presente en un estado de valencia reducida.
- 50 5. La composición sorbente de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicho promotor bimetalico está compuesto por níquel y cobalto, preferiblemente en la que la relación de níquel a cobalto es de aproximadamente 1:1, en particular en la que dicho níquel y dicho cobalto están presentes en una cantidad en el intervalo de 5 a 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición sorbente.
- 55 6. La composición sorbente de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicho promotor bimetalico está compuesto por níquel y cobre, en particular en la que la relación de níquel a cobre es de aproximadamente 3:1.
- 60 7. La composición sorbente de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicha composición es un material particulado en forma de uno de gránulo, producto extruido, comprimido, esfera, píldora o microesfera.
8. Un proceso para la retirada de azufre de una corriente de gasolina craqueada o combustible diésel que comprende:
- 65 (a) poner en contacto dicha corriente con una composición sorbente según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 en una zona de desulfuración, en el que dichos metales de dicho promotor

bimetálico potencian la retención de olefinas en dicha corriente en condiciones tales que se forma una corriente de fluido desulfurada de gasolina craqueada y un sorbente sulfurado;

(b) separar la corriente de fluido desulfurada resultante de dicho sorbente sulfurado;

(c) regenerar al menos una parte del sorbente sulfurado separado en una zona de regeneración para retirar al menos una parte del azufre absorbido en el mismo;

(d) reducir el sorbente desulfurado resultante en una zona de activación para proporcionar un promotor bimetálico de valencia reducida en el mismo que efectuará la retirada de azufre de una corriente de gasolina craqueada cuando se ponga en contacto con el mismo; y

(e) devolver al menos una parte del sorbente que contiene el absorbente bifetálico desulfurado resultante a dicha zona de desulfuración.

**9.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha corriente es gasolina craqueada; o en el que dicha desulfuración se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 37,7 a 538 °C (100 a 1000 °F) y a una presión en el intervalo de 0,10 a 10,34 MPa (15 a 1500 psia) durante un tiempo suficiente para efectuar la retirada de azufre de dicha corriente.

**10.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha regeneración se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 37,7 a 815,5 °C (100 a 1500 °F) y una presión en el intervalo de 0,07 a 10,34 MPa (10 a 1500 psia) durante un tiempo suficiente para efectuar la retirada de al menos una parte del azufre del sorbente sulfurado.

**11.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que se emplea aire como agente de regeneración en dicha zona de regeneración; o en el que dicho sorbente regenerado se somete a reducción con hidrógeno en una zona de activación que se mantiene a una temperatura en el intervalo de 37,7 a 815,5 °C (100 a 1500 °F) y a una presión en el intervalo de 0,10 a 10,34 MPa (15 a 1500 psia) y durante un período de tiempo suficiente para efectuar una reducción sustancial de la valencia del contenido metálico del promotor bimetálico de dicho sorbente, en particular en el que dicho sorbente sulfurado separado se extrae antes de la introducción en dicha zona de regeneración, o en el que el sorbente regenerado se extrae antes de la introducción en dicha zona de activación.