

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 659**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/80** (2006.01)

**C10G 25/00** (2006.01)

**C10G 45/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2009** **PCT/GB2009/050190**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009** **WO09112855**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2009** **E 09719689 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021** **EP 2252395**

54 Título: **Materiales de desulfuración**

30 Prioridad:

**12.03.2008 GB 0804570**

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

**30.11.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POTTER, GAVIN;**  
**WILSON, GORDON EDWARD;**  
**MACLEOD, NORMAN;**  
**LARA, ANTONIO CHICA;**  
**CANOS, AVELINO CORMA y**  
**LOPEZ, YONHY SAAVEDRA**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 881 659 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

## Materiales de desulfuración

- 5 Esta invención se refiere a materiales de desulfuración y, en particular, a materiales de desulfuración que comprenden níquel.

10 Las materias primas de hidrocarburos destinadas a usarse en la generación de gas de síntesis deben desulfurarse primero para proteger a los catalizadores sensibles aguas abajo de la desactivación. La eliminación de azufre se lleva a cabo de manera convencional mediante el uso de una combinación de catálisis por hidrodesulfuración (HDS) (basada normalmente en catalizadores de CoMo o NiMo) y absorbentes a base de óxido de cinc. En este procedimiento, el catalizador de HDS convierte cualquier especie de organoazufre de la alimentación en sulfuro de hidrógeno, que puede eliminarse posteriormente mediante la reacción con ZnO. Para que se produzca la reacción de hidrodesulfuración, es necesario tener hidrógeno presente en la alimentación. Como alternativa al procedimiento de dos etapas comentado anteriormente, también puede emplearse un solo material que combina tanto la actividad de hidrodesulfuración como la capacidad de absorber sulfuro de hidrógeno.

15 Anteriormente se han propuesto materiales de desulfuración que contienen níquel para una variedad de aplicaciones de desulfuración.

20 SU959821 describe un catalizador para la desulfuración de gases, que comprende 0,6 - 5,0 % en peso de óxido de níquel, 5,4 - 10,0 % en peso de óxido de cobre, 5 - 16 % en peso de óxido de aluminio y el resto de óxido de cinc. Los gases que pueden desulfurarse mediante el uso de este material se indicaron como gases naturales, gases producidos durante el refinado y el craqueo del petróleo crudo, y también gases de procedimiento que contienen H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. Los catalizadores se prepararon combinando óxido de cinc, óxido de cobre, carbonato de níquel básico y óxido de aluminio en una disolución de carbonato de amonio, y envejeciendo la mezcla resultante a temperaturas en el intervalo de 45-85 °C. La masa resultante se secó a 100-110 °C y se calcinó a 350-400 °C.

25 EP-1224970 describe un catalizador para la desulfuración profunda de un aceite mineral correspondiente al queroseno, que comprende de 5 a 25 % en peso de óxido de níquel, de 30 a 70 % en peso de óxido de cinc y óxido de aluminio. El procedimiento para producir el catalizador de desulfuración profunda comprendía mezclar una sustancia básica con cada una de una disolución acuosa de una sal de níquel y una disolución acuosa de una sal de cinc o con una disolución acuosa mixta de las mismas para formar precipitados por separado o simultáneamente, y mezclar los precipitados con óxido de aluminio o un precursor de óxido de aluminio, seguido de conformación y calcinación.

30 US-6274533 describe sistemas sorbentes para la desulfuración de combustibles de gasolina craqueada o diésel que comprenden un promotor bimetalico reducido formado por al menos dos metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, cobalto, hierro, manganeso, cobre, cinc, molibdeno, tungsteno, plata, estaño, antimonio y vanadio sobre un soporte particulado que comprende óxido de cinc. El promotor bimetalico preferido fue una mezcla de níquel y cobalto sobre un soporte particulado que comprende óxido de cinc, sílice y alúmina. Los métodos descritos para la preparación de estos materiales incluyeron la adición de compuestos promotores bimetalicos a los componentes de soporte antes del secado y la calcinación, o la impregnación de materiales particulados de soporte secos y calcinados con una disolución que contiene los metales elementales, óxidos metalicos o compuestos que contienen metales del sistema promotor seleccionado. La ruta de preparación preferida comprendió las etapas de: (a) mezclar óxido de cinc, sílice y alúmina para formar una mezcla en forma de una mezcla húmeda, masa, pasta o suspensión; (b) obtener material particulado a partir de la mezcla resultante para formar microgránulos, productos extrudidos, comprimidos, gránulos, esferas o microesferas; (c) secar el material particulado resultante; (d) calcinar el material particulado seco; (e) impregnar el material particulado calcinado resultante con un promotor bimetalico; (f) secar el material particulado impregnado; (g) calcinar el material particulado seco resultante; y (h) reducir el producto particulado calcinado de (g) con un agente reductor adecuado para producir una composición particulada que tiene un contenido de promotor bimetalico sustancialmente reducido en la misma.

35 US-2004121906 A1 describe composiciones sorbentes que contienen perlita y un método para potenciar la resistencia al desgaste mediante el tratamiento con ácido del componente de perlita del sorbente.

40 EP-1192981 A1 describe un método de fabricación de agente de desulfuración que se caracteriza por que se mezclan una disolución acuosa mixta que contiene un compuesto de cobre y un compuesto de cinc y una disolución acuosa de una sustancia alcalina, de modo que se produce un precipitado, se calcina el precipitado así obtenido, y se obtiene un cuerpo formado de una mezcla de óxido de cobre y óxido de cinc mediante el uso de una suspensión del producto calcinado obtenido tal como se describió anteriormente, después de lo cual este cuerpo formado se impregna con los elementos hierro o níquel y se calcina adicionalmente, y el cuerpo de óxido calcinado así obtenido se reduce con hidrógeno.

45 US-5266188 describe un catalizador de hidrotratamiento que comprende un componente de hidrogenación y un componente de soporte. El componente de hidrogenación comprende un componente de metal del Grupo VIB y un

componente de metal del Grupo VIII, en donde el componente de metal del Grupo VIB está presente en una cantidad que oscila de aproximadamente 4 % en peso a aproximadamente 20 % en peso y el componente de metal del Grupo VIII está presente en una cantidad que oscila de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, ambos calculados como óxidos y basados en el peso total del catalizador. El componente de soporte comprende desde aproximadamente 0,5 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso de un componente de magnesio y desde aproximadamente 0,02 % en peso hasta aproximadamente 10 % en peso de un componente de metal alcalino, ambos calculados como óxidos y basados en el peso total del catalizador.

EP-1270069 A1 describe un agente de desulfuración que comprende un portador de sílice-alúmina que tiene una razón molar de Si/Al de 10 o menos y níquel portado sobre el mismo; un agente de desulfuración que comprende un portador y un componente de metal portado sobre el mismo y tiene un área superficial específica de poros que tienen un diámetro de poro de 3 nm o menos de 100 m<sup>2</sup>/g o más; un agente de desulfuración a base de Ni-Cu que comprende un portador y portado sobre el mismo, (A) níquel, (B) cobre y (C) un metal alcalino u otro metal; un agente de desulfuración que comprende un portador y un componente de metal portado sobre el mismo y tiene una capacidad de adsorción de hidrógeno de 0,4 mmol/g o más; y métodos para producir estos agentes de desulfuración a base de níquel y a base de níquel-cobre.

US-4762817 describe un catalizador de hidrogenación de aldehído que consiste esencialmente en una mezcla de óxido de cobre y cinc impregnada con una cantidad minoritaria de mejora de la selectividad de un potenciador de selectividad que comprende la combinación de un potenciador de selectividad de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, litio, cesio y mezclas de los mismos y un potenciador de selectividad de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto y mezclas de los mismos.

Se cree que el componente de Ni cataliza la hidrodesulfuración de cualquier especie de organoazufre en la alimentación, mientras que el ZnO absorbe el sulfuro de hidrógeno producido (mediante la reacción para formar ZnS). Mientras que el níquel es activo en forma reducida y es posible suministrar al usuario un material pasivado y reducido previamente, es una práctica común proporcionar al usuario que realiza una etapa de reducción *in situ* un material oxidado.

Aunque se ha demostrado que estos materiales a base de níquel son eficaces en la eliminación de especies de azufre de materias primas de hidrocarburos, su aplicabilidad está restringida por el hecho de que también pueden catalizar la hidrogenólisis de hidrocarburos, una reacción secundaria altamente indeseable. La principal preocupación con esta reacción es su naturaleza exotérmica, que puede dar como resultado que se desarrollen temperaturas excesivas significativas en el lecho de catalizador. Además, la reacción también consume hidrógeno valioso.

Se ha descubierto que los compuestos de metal alcalino pueden suprimir la reacción de hidrogenólisis sin reducir significativamente la capacidad de hidrogenación y absorción de azufre de los materiales de desulfuración de óxido de Ni-cinc.

Por consiguiente, la invención proporciona un material de desulfuración particulado que comprende uno o más compuestos de níquel, un material de soporte de óxido de cinc y uno o más compuestos de metal alcalino en donde el contenido de níquel del material está en el intervalo de 0,3 a 10 % en peso y el contenido de metal alcalino del material está en el intervalo de 0,2 a 10 % en peso, caracterizado por que el metal alcalino es sodio y el material de desulfuración comprende 0,3-10 % en peso de níquel, 0,3-10 % en peso de cobre, 1-15 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2 a 10 % en peso de sodio, 0-10 % en peso de aglutinante y el resto ZnO.

La invención proporciona además un procedimiento para la desulfuración de una corriente de fluido de procedimiento que comprende poner en contacto la corriente en presencia de hidrógeno con el material de desulfuración.

El compuesto de níquel puede seleccionarse del grupo que consiste en níquel metálico, óxido de níquel, hidróxido de níquel e hidroxicarbonato de níquel. El compuesto de níquel usado en la preparación del material puede ser igual 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. Ya sea que el níquel esté en forma de óxido de níquel u otro compuesto de níquel, en uso, el material normalmente estará expuesto a una corriente de gas reductor de manera que el compuesto de níquel se reducirá a níquel metálico. La cantidad de compuesto de níquel presente en el material en un estado reducido o no reducido es tal que el contenido de níquel está en el intervalo de 0,3 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,7-5 % en peso.

El material de cinc particulado es óxido de cinc. El contenido de Zn después de la calcinación (como ZnO) es preferiblemente > 55 % en peso, más preferiblemente > 75 % en peso, especialmente > 80 % en peso en el material de desulfuración.

El compuesto de cobre puede seleccionarse de cobre metálico, óxido de cobre, hidróxido de cobre e hidroxicarbonato de cobre. El compuesto de cobre usado en la preparación del material puede ser igual 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 el material con el cobre en forma de óxido de cobre. Ya sea que el cobre esté en forma de óxido de cobre u otro compuesto de cobre, en uso, el material normalmente estará expuesto a una corriente de gas reductor de manera que el compuesto de cobre se reducirá a cobre metálico. La cantidad de compuesto de cobre presente es tal que el contenido de cobre del material en un estado reducido o no reducido está en el intervalo de 0,3 a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,7 a 5 % en peso. En una realización particularmente preferida, la razón molar de Ni:Cu en el material de desulfuración está en el intervalo de 0,8:1 a 1,2:1.

El compuesto de metal alcalino es un compuesto de sodio,. 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 es tal que el contenido de metal alcalino del material está en el intervalo de 0,2 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 5 % en peso.

El material de desulfuración puede prepararse mediante el uso de métodos conocidos, tales como impregnación del material de soporte particulado con compuestos de metal alcalino y níquel seguido de secado, o extrusión de pastas que comprenden material de soporte, compuesto de níquel y compuesto de metal alcalino seguido de secado; o microgranulación del compuesto de níquel en polvo, material de soporte de cinc y compuesto de metal alcalino, habitualmente en presencia de un aglutinante, seguido de secado. Los aglutinantes adecuados incluyen cementos de aluminato de calcio y aglutinantes de arcilla tales como arcillas de atapulguita o sepiolita. Preferiblemente, el material de desulfuración se prepara mediante microgranulación. En esta técnica, el compuesto de níquel en polvo, el material de soporte de cinc, el compuesto de metal alcalino y un aglutinante se mezclan en presencia de una pequeña cantidad de agua para formar aglomerados aproximadamente esféricos con diámetros en el intervalo de 1-10 mm. Los materiales microgranulados se secan y se calcinan para formar el material de desulfuración en forma oxidada.

La conformación puede ser el acto de microgranulación en sí, o puede ser la granulación o extrusión independiente del material a través de troqueles conformados según métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por tanto, el material de desulfuración puede estar en forma de unidades conformadas tales como esferas, gránulos, cilindros, anillos o gránulos con múltiples orificios, que pueden ser de múltiples lóbulos o acanalados, p. ej., de sección transversal de hojas de trébol.

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

Para hacer activo el material de desulfuración, el componente de Ni debe reducirse en una corriente de gas reductor para convertir el Ni en forma elemental. El cobre también puede reducirse. La reducción puede realizarse *ex situ* o *in situ*, es decir, en el recipiente en el que se usará para la desulfuración. Pueden usarse métodos conocidos para provocar la reducción del componente de Ni. La corriente de gas reductor puede ser el fluido de procedimiento que va a desulfurarse, donde contiene hidrógeno y/o monóxido de carbono. Preferiblemente, el material de desulfuración se activa *in situ* mediante el uso de una corriente de gas que contiene hidrógeno. La activación se realiza normalmente a temperatura elevada, por ejemplo, en el intervalo de 250 a 500 °C y a presión en el intervalo de 1 a 100 bar abs.

En la presente invención, el material de desulfuración comprende 0,3-10 % en peso de níquel, 0,3-10 % en peso de cobre, 1-15 % en peso de  $Al_2O_3$ , de 0,2 a 10 % en peso de sodio, 0-10 % en peso de aglutinante y el resto ZnO.

Los materiales de desulfuración pueden aplicarse a la desulfuración de una amplia variedad de líquidos y gases que contienen azufre, incluidos hidrocarburos tales como gas natural, gas natural líquido, líquidos de gas natural, queroseno, nafta craqueada, combustibles diésel; dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y mezclas de estos, incluidas mezclas de gases de síntesis con una amplia variedad de composiciones. En particular, los materiales de desulfuración pueden aplicarse a corrientes gaseosas tales como hidrocarburos gaseosos o mezclas de gases de síntesis. Preferiblemente, los materiales de desulfuración de la presente invención se aplican a corrientes de hidrocarburos gaseosos, particularmente corrientes de gas natural.

En uso, el procedimiento para la desulfuración de un fluido de procedimiento comprenderá poner en contacto el fluido de procedimiento líquido o gaseoso, en presencia de hidrógeno, con un material de desulfuración, por ejemplo, un lecho fijo de un material de desulfuración particulado a temperaturas en el intervalo de 10 a 450 °C y a presiones en el intervalo de 1 a 100 bar abs. Se requiere hidrógeno en uso y normalmente puede proporcionarse en las corrientes a un nivel mínimo en el intervalo de 0,1 a 25 % en volumen.

Puede ser deseable, para desulfurar profundamente el fluido de procedimiento, introducir un lecho de absorbente de sulfuro de hidrógeno de óxido de cinc particulado absorbente aguas abajo del material de desulfuración preparado según la presente invención, para capturar cualquier sulfuro de hidrógeno deslizado.

Los materiales de desulfuración de la presente invención pueden eliminar una amplia variedad de compuestos de azufre incluidos sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos tales como t-butil-mercaptano, sulfuros de dialquilo tales como sulfuro de dimetilo, sulfuros cíclicos tales como tetrahidrotiofeno, disulfuros de dialquilo tales como disulfuro de dietilo y especies tiofénicas.

La invención se describirá ahora adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1 (comparativo)

A escala de producción completa, a 100 partes en peso de un material particulado de soporte de cinc se le añadieron 7 partes de un aglutinante de aluminato de calcio, 2,2 partes de hidroxicarbonato de cobre y 2,7 partes de hidroxicarbonato de níquel. El polvo resultante se mezcló completamente y después se granuló mediante el uso de una mezcladora planetaria orbital. Entonces se tamizaron los microgránulos producidos y se calcinó la fracción en tamaño (2,8 – 4,75 mm) a 300 °C para formar el óxido mixto. Las cargas de NiO y CuO en el producto terminado fueron ambas de 1,5 % en peso.

#### Ejemplo 2 (comparativo)

A escala de laboratorio, a un precursor de soporte de cinc particulado (6,00 Kg) se le añadieron aglutinante de aluminato de calcio (0,42 Kg), hidroxicarbonato de cobre (0,13 Kg) e hidroxicarbonato de níquel (0,16 Kg). El polvo resultante se mezcló completamente y después se granuló mediante el uso de una mezcladora planetaria orbital a escala de laboratorio. Entonces se tamizaron los microgránulos producidos y se calcinó la fracción en tamaño (2,8 – 4,75 mm) a 300 °C para formar el óxido mixto. Las cargas de NiO y CuO en el producto terminado fueron ambas de 1,5 % en peso.

#### Ejemplo 3

Se repitió el método del Ejemplo 2 con la excepción de que también se añadió 0,034 Kg de carbonato de sodio a la mezcla en polvo. Esto proporcionó una carga de Na<sub>2</sub>O de 0,5 % en peso en el producto calcinado.

#### Ejemplo 4

Se repitió el método del Ejemplo 2 con la excepción de que también se añadió 0,34 Kg de carbonato de sodio a la mezcla en polvo. Esto proporcionó una carga de Na<sub>2</sub>O de 5,0 % en peso en el producto calcinado.

#### Ejemplo 5

Se repitió el método del Ejemplo 1 con la excepción de que también se añadió 0,8 partes en peso de carbonato de sodio a la mezcla en polvo. Esto proporcionó una carga de Na<sub>2</sub>O de 0,65 % en peso en el producto calcinado.

#### Ejemplo 6: Pruebas de actividad.

##### (a) Hidrogenólisis de hidrocarburos

Se hizo pasar un gas de alimentación que consistía en 20 % en volumen de hidrógeno en gas natural a una presión de 40 barg y una GHSV de 1800 h<sup>-1</sup> a través de un lecho de los materiales de desulfuración particulados microgranulados obtenidos en los Ejemplos comparativos 1 y 2 y en los Ejemplos 3 y 4. Las temperaturas del lecho se calentaron desde temperatura ambiente hasta 370 °C a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y después se mantuvieron a 370 °C durante aproximadamente 20 horas.

El gas natural empleado en estas pruebas contenía aproximadamente 88 % en volumen de metano, estando el resto compuesto por CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etano y diversos hidrocarburos más pesados.

Todos los hidrocarburos más pesados analizados (C2 – C7) mostraron tendencias similares en lo que se refiere a la hidrogenólisis. La conversión de n-butano y n-pentano se usan aquí como ejemplos representativos. La alimentación de entrada contenía 0,330 % en volumen de n-butano y 0,025 % en volumen de n-pentano. En las condiciones especificadas, las conversiones máximas de n-butano y n-pentano en metano observadas en las diversas muestras fueron, tal como se muestra mediante análisis cromatográfico de gases, tal como sigue;

| Catalizador           | % de conversión de<br>n-butano | % de conversión de<br>n-pentano |
|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 | 57,0                           | 61,2                            |
| Ejemplo comparativo 2 | 98,9                           | 99,8                            |
| Ejemplo 3             | 2,8                            | 14,6                            |
| Ejemplo 4             | 0,1                            | 6,8                             |

|           |     |      |
|-----------|-----|------|
| Ejemplo 5 | 7,9 | 26,3 |
|-----------|-----|------|

Ambos ejemplos comparativos muestran una conversión de n-butano y n-pentano considerablemente mayor. El material a escala de laboratorio muestra una conversión más alta, posiblemente debido a una mejor homogeneidad. El aglutinante de aluminato de calcio no tiene ningún efecto sobre la hidrogenólisis.

#### (b) Hidrodesulfuración

En una primera prueba, se hizo pasar un gas de alimentación que consistía en el 2 % de hidrógeno en gas natural + 2 ppm de compuestos de organoazufre a 343 °C, 35 barg y a una GHSV de 4000 h<sup>-1</sup> a través de un lecho de materiales de desulfuración particulados preparados según el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 3. En esta prueba, los compuestos de organoazufre consistieron en partes iguales de COS (sulfuro de carbonilo), DMS (sulfuro de dimetilo) y tiofeno. Después de 10 días en línea en estas condiciones, se observó la conversión completa de COS y DMS en ambas muestras. La conversión de tiofeno fue tal como sigue:

| Catalizador           | % de conversión de tiofeno |
|-----------------------|----------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 | 99,3                       |
| Ejemplo 3             | 89,6                       |

En una segunda prueba, se hizo pasar un gas de alimentación que consistía en 2 % de hidrógeno en gas natural + 2 ppm de compuestos de organoazufre a 343 °C, 35 barg y a una GHSV de 20.000 h<sup>-1</sup> a través de un lecho de materiales de desulfuración particulados preparados según el Ejemplo comparativo 1 o según el Ejemplo 3. En esta prueba, los compuestos de organoazufre consistieron en partes iguales de COS (sulfuro de carbonilo), DMS (sulfuro de dimetilo) y tiofeno. Después de 5 días en línea, se observó nuevamente la conversión completa de COS en comparación con el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 3 en estas condiciones. Las conversiones correspondientes de DMS y tiofeno fueron tal como sigue

| Catalizador           | % de conversión de tiofeno | % de conversión de DMS |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 | 61,2                       | 91,4                   |
| Ejemplo 3             | 49,6                       | 89,4                   |

En una tercera prueba, se hizo pasar un gas de alimentación que consistía en 2 % de hidrógeno en gas natural + 2 ppm de compuestos de organoazufre a 343 °C, 35 barg y a una GHSV de 8000 h<sup>-1</sup> a través de un lecho de materiales de desulfuración particulados preparados según el Ejemplo 5. En esta prueba, los compuestos de organoazufre consistieron en partes iguales de sulfuro de carbonilo, sulfuro de dimetilo, mercaptano de t-butilo y tetrahidrotiofeno. Después de 15 días en línea, se observó la conversión completa de las cuatro especies de organoazufre en estas condiciones.

A partir de los datos anteriores, queda claro que la adición adecuada de sodio a estos materiales reduce significativamente su actividad de hidrogenólisis, al mismo tiempo que permite conservar una actividad de hidrodesulfuración altamente eficaz. En efecto, el componente de sodio actúa como un veneno selectivo hacia la reacción indeseable de hidrogenólisis de hidrocarburos.

Por consiguiente, la invención proporciona un producto de desulfuración adecuadamente activo en el que la actividad de hidrogenólisis de hidrocarburos se ha reducido eficazmente para proporcionar un equilibrio ventajoso de actividad y selectividad. Las cargas bajas de modificador de metal alcalino requeridas también minimizan la dilución del componente ZnO, lo que permite que la capacidad de absorción del azufre se mantenga lo más alta posible.

**REIVINDICACIONES**

1. Un material de desulfuración particulado que comprende uno o más compuestos de níquel, un material de soporte de óxido de cinc y uno o más compuestos de metal alcalino en donde el contenido de níquel del material está en el intervalo de 0,3 a 10 % en peso y el contenido de metal alcalino del material está en el intervalo de 0,2 a 10 % en peso, caracterizado por que el metal alcalino es sodio y el material de desulfuración particulado comprende 0,3-10 % en peso de níquel, 0,3-10 % en peso de cobre, 1-15 % en peso de  $Al_2O_3$ , de 0,2 a 10 % en peso de sodio, 0-10 % en peso de aglutinante y el resto ZnO.
2. Un procedimiento para la desulfuración de una corriente de fluido de procedimiento que comprende poner en contacto la corriente, en presencia de hidrógeno, con un material de desulfuración según la reivindicación 1.