

MATERIALES BASADOS EN CATALIZADORES GASTADOS DE HIDROPROCESO PARA LA REMOCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO EN CORRIENTES DE GAS

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención relaciona la formulación y el proceso de preparación de adsorbentes para la remoción de sulfuro de hidrógeno en corrientes de gas a partir de catalizadores gastados de hidroproceso. Los catalizadores gastados considerados son aquellos que han sido usados en una primera aplicación de hidroproceso en la industria de refinación del petróleo, como hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrocrackeo, hidrotratamiento, e hidrodesmetalización de corrientes hidrocarbonadas, entre otros, y que, debido a su desactivación, no se pueden seguir usando en la misma aplicación. El método de remoción de sulfuro de hidrógeno involucra el contacto de una corriente de gas, como una corriente de gas de producción, con el lecho adsorbente preparado a partir de catalizadores gastados de hidroproceso, a una baja temperatura, preferiblemente inferior a 373 K.

Los catalizadores gastados de hidroproceso son usados como material base para la preparación de los adsorbentes con el objetivo de remover H_2S en corrientes de gas. Estos catalizadores son aquellos usados en hidroproceso de la industria de refinación del petróleo, tales como el hidrotratamiento de nafta (Punto Inicial de Ebullición, PIE - 473 K), hidrotratamiento de diésel (473-643 K), hidrotratamiento de jet (448-573 K), hidrotratamiento de gasóleos (643-798 K), hidrotratamiento de residuos atmosféricos (643 K+), hidrotratamiento de residuos de vacío (798 K+), hidrotratamiento de cargas de craqueo catalítico fluidizado (643-798 K), hidrocrackeo de gasóleos de vacío (798 K+), hidrodesmetalización de residuos de vacío (798 K+), o cualquier otro catalizador de forma cilíndrica simple, o de tres o cuatro lóbulos, con diámetros entre 1 y 5 mm, con un área superficial en el rango de

50 – 250 m²/g y que contenga al menos un metal activo del Grupo VIIIB de la tabla periódica, como el níquel (Ni) o el cobalto (Co), y/o al menos un metal del Grupo VIB, como el molibdeno (Mo) o el tungsteno (W), los cuales se encuentren soportados en alúmina (Al₂O₃), silica-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), zeolita, o combinaciones de estos, y que hacen parte de la formulación propia del catalizador fresco; además de elementos como arsénico (As), hierro (Fe), sodio (Na), potasio (K), silicio (Si) y vanadio (V), debido a la presencia de materiales inorgánicos contaminantes y de hidrocarburos poliaromáticos y/o coque depositados en la superficie durante la primera aplicación. En general, los catalizadores gastados de hidroproceso contienen entre 5 % p y 30 % p de metales de transición totales (Ni, Co, Fe, Mo, W, V, etc.) que incluyen los metales activos del catalizador fresco y los metales de transición que se acumularon durante su tiempo de vida operativo.

El método de preparación de los adsorbentes de H₂S en corrientes de gas de esta invención involucra varias etapas incluyendo:

- (1) Tratamiento térmico de los catalizadores gastados de hidroproceso en un reactor de flujo continuo en atmósfera oxidante desde temperatura ambiente hasta una temperatura en el rango entre 673 K y 873 K, preferiblemente entre 723 K y 823 K, con una velocidad de calentamiento entre 2-10 K/min. La atmósfera oxidante está compuesta por una mezcla de nitrógeno y oxígeno, donde el contenido de oxígeno está entre 20-30 % v, preferiblemente una corriente de aire seco con una humedad relativa inferior al 10% (<0.005 % v de humedad). El flujo de la corriente de gas de esta invención se encuentra entre 50 – 800 sccm (8.3×10^{-7} – $1,3 \times 10^{-5}$ m³/s). La duración del tratamiento térmico oscila entre 4 h y 12 h (14400 s - 43200 s). El objetivo de esta etapa es, por una parte, remover principalmente compuestos de carbono y azufre depositados en la superficie del catalizador gastado que se acumularon durante su primera aplicación en un hidroproceso; y por otra, oxidar los metales de transición presentes en el catalizador gastado que se encuentran en la forma de sulfuros metálicos al

correspondiente óxido del metal, por ejemplo, la oxidación térmica de los sulfuros de níquel en óxidos de níquel.

- (2) Después del tratamiento térmico de la etapa (1), se realiza el dopaje de los sólidos con un componente activo adicional que promueva la desulfuración de corrientes gaseosas y así obtener un material adsorbente que remueve H_2S en corrientes de gas. El componente activo adicional puede ser dopado en la superficie de los catalizadores gastados, ya tratados térmicamente, por cualquier método convencional, preferiblemente por el método de impregnación. Para esto, el precursor del metal es disuelto en una solución acuosa, la cual es añadida al catalizador obtenido en la etapa anterior. El componente activo agregado consiste en óxidos metálicos como el óxido de cobre, óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de zinc, o mezclas de estos. El contenido total del componente activo agregado en el material adsorbente se encuentra en el rango de 10-40 % p, preferiblemente entre 15 % p y 25 % p. El método de preparación del material adsorbente consiste en la impregnación de las sales precursoras del óxido de cobre, óxido de hierro, óxido de manganeso y/u óxido de zinc en la superficie de los catalizadores gastados tratados térmicamente. En general, se puede usar cualquier sal como precursor del componente activo agregado, incluyendo nitrato de cobre (II) hidratado, nitrato de cobre (II) trihidratado, nitrato de cobre (II) hemi(pentahidratado), cloruro de cobre (I), cloruro de cobre (II), cloruro de cobre (II) dihidratado, oxalato de cobre (I), oxalato de cobre (II), oxalato de cobre (II) hemihidratado, acetato de cobre (I), acetato de cobre (II), acetato de cobre (II) monohidratado, tiocianato de cobre (I), tiocianato de cobre (II), d-gluconato de cobre (II), picolinato de cobre (II), picolinato de cobre (II) dihidratado, citrato de cobre (I) dihidratado, citrato de cobre (II), citrato de cobre (II) hidratado, citrato de cobre (II) hemi(pentahidratado), ascorbato de cobre (II), glicinato de cobre (II), glicinato de cobre (II) monohidratado, fumarato de cobre (II), maleato de cobre (II), maleato de cobre (II) hidratado, succinato de cobre (II), succinato de cobre (II) dihidratado, entre otros; al igual que las sales análogas previamente descritas para los iones de Hierro (II), Hierro (III),

Manganeso (II), (III), (IV), (VI) y (VII), Zinc (II), Plata (I), Calcio (II), Sodio (I), Magnesio (II) y Titanio (II), (III), (IV). La impregnación de dos o más sales precursoras de los óxidos metálicos en los catalizadores gastados se puede realizar por co-impregnación o impregnación secuencial. Los metales de transición presentes originalmente en el catalizador gastado, ya sea por la formulación propia en el catalizador fresco o por la deposición de contaminantes provenientes con la carga del proceso inicial, tienen una capacidad limitada para la remoción de H_2S en corrientes de gas, sin embargo, dicha capacidad se puede potenciar mediante la adición de uno o varios de los componentes activos mencionados previamente. Los metales de transición presentes en el catalizador gastado generan una sinergia con los metales activos dopados presentando una capacidad de remoción superior a la que se obtienen con los componentes individuales.

- (3) El catalizador gastado impregnado con las sales precursoras de la etapa (2), en adelante denominado adsorbente de H_2S , se trata térmicamente en un reactor de flujo continuo con el fin de obtener los respectivos óxidos metálicos, que, junto a los metales presentes en el catalizador gastado, constituyen los principales componentes activos para la remoción de H_2S en corrientes de gas. Los metales presentes en el adsorbente reaccionan con el sulfuro de hidrógeno presente en la corriente de gas para formar el correspondiente sulfuro del metal, por ejemplo, sulfuro de cobre, sulfuro de hierro, sulfuro de manganeso, sulfuro de zinc, sulfuro de níquel, sulfuro de cobalto, sulfuro de molibdeno, sulfuro de tungsteno, etc. La temperatura durante el tratamiento térmico se incrementa desde temperatura ambiente hasta una temperatura en el rango de 673 K y 873 K, preferiblemente entre 723 K y 823 K para los adsorbentes que contienen óxido de cobre, óxido de hierro y óxido de zinc; y entre 673 K y 773 K para los adsorbentes que contienen óxido de manganeso.

Las etapas de preparación del adsorbente de H_2S de esta invención, mencionadas anteriormente, pueden ser resumidas en un diagrama de bloques como se presenta en la Figura 1.

El método de preparación de adsorbentes de H_2S en corrientes de gas a partir de catalizadores gastados de hidroproceso de esta invención no requiere pasos adicionales de molienda o extrusión. La secuencia de etapas de esta invención proporciona un material adsorbente de H_2S con una morfología similar a la del catalizador gastado original, sin pérdidas excesivas en material fino (se genera menos del 1 %p de material particulado con tamaños inferiores a 125 μm), y obteniendo así adsorbentes cilíndricos, de tres o cuatro lóbulos, por ejemplo, con un diámetro aproximadamente entre 1,3 – 2,5 mm. El área superficial de los adsorbentes de H_2S de esta invención, medido por el método BET, se encuentra en el rango de 50 – 250 m^2/g . Con el método de preparación de adsorbentes de H_2S de esta invención, los metales de transición presentes originalmente en el catalizador gastado de hidroproceso generan una sinergia dentro del material que proporcionan una mejora en la capacidad de adsorción de H_2S en corrientes de gas con un bajo contenido de óxidos metálicos en la superficie respecto a otros materiales en el mercado, lo cual se traduce en un menor costo de fabricación puesto que además se aprovecha un residuo sólido generado en grandes cantidades en la industria de refinación del petróleo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Descripción del método de preparación de adsorbentes de H_2S a partir de catalizadores gastados de hidroproceso

Un catalizador gastado descargado de la sección de hidrotratamiento de una unidad de hidrocrackeo (HCK) de gasóleos y un catalizador gastado descargado de una unidad de hidrodesulfuración (HDT) de diésel fueron usados para la preparación de dos adsorbentes de sulfuro de hidrógeno. La caracterización de estos catalizadores gastados se presenta en la Tabla 1. El contenido de metales se analizó por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) usando un analizador Optima 8300 de Perkin Elmer. El contenido de carbono (C) y azufre (S) elemental se determinó a través de un analizador de combustión LECO modelo 628.

Los catalizadores gastados, tanto del proceso HCK como del proceso HDT, fueron primero tratados térmicamente en un reactor de flujo continuo a una temperatura en el rango de 723-823 K durante 12 h (43200 s) en flujo de aire seco de 600 sccm ($1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) con el fin de eliminar carbono, azufre, y algunos contaminantes volátiles presentes en la superficie, además de oxidar térmicamente los metales presentes en la forma de sulfuros de níquel, sulfuros de molibdeno, sulfuros de cobalto y sulfuros de hierro a los correspondientes óxidos de níquel, óxidos de molibdeno, óxidos de cobalto y óxidos de hierro. Los catalizadores tratados térmicamente fueron luego dopados con dos formulaciones diferentes para obtener dos adsorbentes de H_2S . En la primera formulación, el catalizador de HCK fue impregnado con una cantidad dada de una solución de nitrato de cobre para obtener el correspondiente adsorbente con una composición de 20 % p de CuO . En la segunda formulación, el catalizador de HDT fue impregnado con una cantidad dada de una solución de nitrato de hierro y nitrato de manganeso para obtener el correspondiente adsorbente con una composición de 5 % p de Fe_2O_3 y 10 % p de MnO_2 . Finalmente, los adsorbentes con Cu y con Mn-Fe obtenidos por esta invención fueron tratados térmicamente desde temperatura ambiente hasta una temperatura en el rango de 723-823 K, manteniendo los adsorbentes a esta última temperatura durante 12 h en flujo de aire seco de 600 sccm ($1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) para transformar los nitratos que fueron impregnados a sus respectivos óxidos (CuO ,

Fe₂O₃, MnO₂). Las características de los adsorbentes de H₂S obtenidos en este ejemplo se presentan en la Tabla 2.

Ejemplo 2

Evaluación de los adsorbentes obtenidos a partir de catalizadores gastados en el proceso de remoción de sulfuro de hidrógeno en corrientes de gas

Los adsorbentes obtenidos a partir de los catalizadores gastados de HCK y HDT fueron evaluados experimentalmente para determinar la capacidad de adsorción de H₂S, calculado como la masa de H₂S adsorbida por unidad de masa del adsorbente como se muestra en la Ecuación 1, para el período de tiempo en el que la concentración de H₂S en el gas de salida se mantiene por debajo de 1 ppm.

$$CA = \frac{(C_f - C_o) V M}{V_M W} \quad \text{Ecuación 1}$$

siendo,

C_f : Concentración de salida de H₂S en el gas (ml H₂S/ml gas)

C_o : Concentración de entrada de H₂S en el gas (ml H₂S/ml gas)

V : volumen de gas (ml)

M : peso molecular del H₂S (34 mg/mmol)

V_M : volumen molar (22,4 ml/mmol)

W : masa adsorbente (g)

Las pruebas experimentales para la remoción de H₂S en corrientes de gas se realizaron en un reactor de flujo continuo, y las condiciones operacionales para la evaluación de la capacidad de remoción de H₂S se detallan en la Tabla 3. En una prueba típica, la corriente de gas conteniendo sulfuro de hidrógeno se pone en contacto con el lecho adsorbente obtenido a partir de catalizadores gastados, monitoreando la concentración de H₂S en el gas a la salida del reactor a través de

tubos colorimétricos Dräger. El experimento fue detenido cuando se alcanzó una concentración mínima de H_2S en el gas a la salida del reactor de 50 ppm.

Los resultados de capacidad de adsorción de H_2S de los adsorbentes obtenidos a partir de los catalizadores gastados se reportan en la Figura 2. Se puede resaltar que los catalizadores gastados de hidroproceso, como los de la sección de hidrotratamiento de la unidad de hidrocrackeo de gasóleos y de la unidad de hidrodesulfuración del diésel, que fueron tratados térmicamente, tienen cierta afinidad para la adsorción de H_2S en corrientes de gas; no obstante, la adición de un componente activo, entre el óxido de cobre, el óxido de hierro, el óxido de zinc y/o el óxido de manganeso, incrementa significativamente la capacidad de remoción de H_2S . En el caso del ejemplo, con el dopaje de alrededor de 20 % p de óxido de cobre a la superficie de los catalizadores gastados de hidrocrackeo se incrementó en seis veces la capacidad de adsorción de H_2S a las condiciones de proceso aquí reportadas.

Ejemplo 3

Desempeño de los adsorbentes obtenidos a partir de los catalizadores gastados de hidroproceso en diferentes tipos de corrientes de gas

El adsorbente que se obtuvo a partir del dopaje de 20 % p de óxido de cobre en la superficie del catalizador de la unidad de hidrocrackeo ($20\%\text{CuO}/\text{HCK}$), fue evaluado usando dos tipos de gas con diferentes composiciones. Como se observa en la Tabla 4, uno de los gases contiene 6890 ppm de H_2S en balance con nitrógeno ($\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$), mientras que el otro gas contiene 10560 ppm de H_2S en balance con hidrógeno ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$). Cabe destacar que estos gases también presentan otros compuestos contaminantes en grandes cantidades, como dióxido de carbono (CO_2) para el caso del gas $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, y metano (CH_4) para el caso del gas $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Estos

últimos compuestos han sido reportados en la literatura que podrían llegar a competir con el H₂S por los sitios de adsorción disponibles en el adsorbente [2, 5].

En la Figura 3 se presentan las capacidades de adsorción de H₂S del adsorbente *20%CuO/HCK* evaluado con los dos tipos de gases. Las pruebas experimentales se hicieron a las mismas condiciones operacionales, excepto por el flujo del gas, teniendo en cuenta que el contenido de H₂S difiere para ambos gases. Para el gas H₂S/N₂ se usó un flujo de 42 sccm (7×10^{-7} m³/s), mientras que para el gas H₂S/H₂ se usó un flujo de 24 sccm (4×10^{-7} m³/s). Claramente se evidencia que el adsorbente basado en catalizadores gastados de hidroproceso de esta invención puede remover el sulfuro de hidrógeno en ambos tipos de mezcla de gases.

Ejemplo 4

Comparación de los adsorbentes obtenidos a partir de los catalizadores gastados de hidroproceso con otro tipo de adsorbentes

En este ejemplo se compara el adsorbente *20%CuO/HCK* obtenido a partir de los catalizadores gastados de la unidad de hidrocrackeo, con otros adsorbentes que constan de un contenido similar de óxido de cobre, pero que están soportados en alúmina y en arcilla. Los resultados de la Figura 4 muestran la mayor capacidad de adsorción de H₂S que tiene el adsorbente basado en catalizadores gastados, alrededor de 47 mg H₂S/g adsorbente, lo que indica un efecto sinérgico entre los metales de transición provenientes del catalizador gastado y los metales activos dopados en el material, en este caso óxido de cobre, que mejoran la eficiencia del adsorbente de esta invención. Este efecto sinérgico es incluso más evidente cuando se comparan los resultados del adsorbente basado en catalizadores gastados y el adsorbente basado en arcilla; aunque este último material presenta un alto contenido de óxidos en la superficie, alrededor de 38 % p entre óxidos de cobre y

de hierro, su capacidad de adsorción es inferior con un valor de 13.4 mg H₂S/g adsorbente.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los catalizadores gastados de hidroproceso, un residuo sólido de la industria de refinación del petróleo, representan un serio problema ambiental debido a su naturaleza peligrosa y a las grandes cantidades que se generan, por tanto se han buscado estrategias rentables que permitan minimizar la generación de este tipo de residuos, a través de la regeneración, rejuvenecimiento y/o reutilización de estos materiales gastados en unidades de hidrotratamiento menos severas o en otras aplicaciones antes de su disposición final [1]. Esta última alternativa es a la que le apunta el presente desarrollo.

En general, los catalizadores gastados de hidroproceso tienen características como alta área superficial, gran cantidad de metales, propios de su formulación, como Ni, Co, Mo, W, entre otros, y metales provenientes de la contaminación con los hidrocarburos, como As, Fe, K, Na, Ni, Si, V; además de la presencia de hidrocarburos poliaromáticos y/o coque. Algunas de estas características son adecuadas para que estos materiales puedan ser considerados como materia prima para la obtención de adsorbentes para la remoción de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en corrientes de gas a bajas temperaturas. El sulfuro de hidrógeno es uno de los principales contaminantes en la industria del petróleo por su alta toxicidad, corrosividad e inflamabilidad. Este compuesto es letal para los seres humanos con un valor límite umbral de 1 ppm para 8 h de exposición, mientras que el límite aceptable para el medio ambiente está entre 20 y 100 ppb [2]. A nivel industrial, este gas es corrosivo en presencia de agua; puede dañar las tuberías y equipos a través del agrietamiento por tensión, lo que genera un aumento de los costos de mantenimiento en el procesamiento o refinación de cualquier gas natural o

hidrocarburo [3]. Por lo anteriormente expuesto, el H_2S debe ser removido para aumentar la calidad tanto de los productos refinados del crudo como del gas natural para su posterior uso como fuente de energía.

Diversas tecnologías se han desarrollado para reducir el contenido de H_2S en corrientes de gas. Entre estas, los métodos fisicoquímicos como oxidación química, tratamiento biológico, conversión catalítica, precipitación, eliminación electroquímica, adsorción, absorción, incineración y lavado químico han sido adoptados comercialmente dependiendo de las composiciones específicas de la corriente de gas [4]. Sin embargo, algunas de estas técnicas tienen sus propias limitaciones. Por ejemplo, la captura de H_2S mediante tratamiento biológico es eficiente, pero requiere de una alta inversión de capital en comparación con los procesos de base seca. En el caso de las técnicas de membranas y de base líquida, éstas garantizan procesos de regeneración adecuados, pero tienen una capacidad de absorción limitada de H_2S incluso a bajas concentraciones, por lo que estos métodos no son económicos y son energéticamente demandantes [5]. Por lo tanto, el proceso de adsorción se ha convertido en una opción potencial para la remoción de H_2S en corrientes de gas de producción.

Comúnmente, los materiales usados para la adsorción de H_2S en corrientes de gas están basados en óxidos metálicos, másicos o soportados. Con esta innovación se pretende aprovechar las características del catalizador gastado de hidroproceso, con el cual a través de una impregnación de uno o varios componentes activos se logra potenciar su capacidad de remoción de H_2S . En este sentido, en la patente **US 2022/0056349A1** se reporta la preparación de un catalizador de hidroproceso reactivado para su uso en la reducción de compuestos azufrados contenidos en un gas de cola (Sx , SO_2 , COS , CS_2) a temperaturas superiores a 493 K. El gas de cola se pone en contacto con el catalizador reactivado en la presencia de hidrógeno (H_2) para convertir una o más especies que contienen azufre en sulfuro de hidrógeno. La corriente rica en H_2S se lleva a un tratamiento con aminas para la remoción del H_2S generado [6]. En esta invención el catalizador gastado es lavado con un

solvente, regenerado a través de un tratamiento térmico controlado en presencia de oxígeno para eliminar contaminantes como hidrocarburos volátiles, carbono (coque) y azufre; seguido de una etapa de rejuvenecimiento, en la que se utiliza un agente quelante para la re-dispersión de los sitios metálicos activos en el soporte que han migrado y, posteriormente el catalizador debe ser presulfurizado para ser usado. El catalizador puede ser redimensionado, remodelado y/o reformulado antes de su uso. La reformulación puede implicar la adición de metales activos, promotores u otros ingredientes mediante mezcla física, precipitación o impregnación. Por ejemplo, la adición de alúmina pseudo-bohemita o la impregnación de sales metálicas solubles de uno o más metales del Grupo VIIIB, como el cobalto (Co) o níquel (Ni), y uno o más metales del Grupo VIB, como molibdeno (Mo) o tungsteno (W).

En el caso de la patente **CN101590357B**, los inventores reivindicaron un método para preparar un agente desulfurante a partir de catalizadores tipo tamices moleculares [7]. Con este objetivo, primero se realiza el pre-tratamiento de los catalizadores gastados tipo tamices moleculares para ser usados como soporte del agente desulfurante (30-70 %), que luego son mezclados con componentes activos (10-50 %), un aglutinante (5-20 %) y agua, para ser moldeados y extrudados, y finalmente calcinados a una temperatura entre 303-973 K. El componente activo consiste en uno o más óxidos metálicos, como óxido de hierro, óxido cúprico, óxido de zinc u óxido de manganeso, preferiblemente óxido de hierro y, como aglutinantes, caolín, halloysita, diatomita, bentonita, atapulgita o sepiolita, o mezclas de éstos. En esta patente, aunque se usan catalizadores gastados, no son considerados específicamente los catalizadores gastados de hidroproceso, los cuales contienen metales activos depositados ya sea de su propia formulación inicial y/o de la contaminación generada por el contacto con los hidrocarburos presentes en la operación de este tipo de tecnologías. Por otra parte, el proceso de preparación de este agente desulfurante requiere materias primas, como el aglutinante, y tratamientos adicionales, como el moldeado y la extrusión, que involucran un mayor

costo para su fabricación. Los ejemplos de aplicación del agente desulfurante de esta patente se desarrollaron a escala laboratorio.

En cuanto a la patente **CN103521046A**, el documento relaciona un método de preparación de un agente desulfurante a partir de catalizadores gastados de cobre-zinc [8]. Este método consiste en disolver el catalizador gastado de cobre-zinc en una solución de ácido sulfúrico o ácido nítrico para obtener una solución disuelta, a la que se le agrega un agente floculante como policloruro de aluminio, policloruro férrico, PAFC y PFAS, para obtener una solución que contiene iones de cobre y zinc, que posteriormente son precipitados, y mezclados con un aglutinante para obtener el agente desulfurante. Los catalizadores usados provienen de aplicaciones como la síntesis de metanol, hidrogenación de aldehídos a alcohol, oxidación de ciclohexano, entre otros. No obstante, no son catalizadores típicos de reacciones de hidroproceso como hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación, hidrocrackeo, hidrodeshidrometalización, entre otros, los cuales contienen principalmente metales como níquel, cobalto, molibdeno y tungsteno.

Por el contrario, en la patente **US 2005/0075528A1** se ha descrito un proceso para la purificación por adsorción de una materia prima de hidrocarburo líquido que utiliza catalizadores gastados de hidroproceso [9]. La aplicación del material sólido obtenido es la desulfuración, desnitrogenación y/o desaromatización de hidrocarburos con puntos de ebullición entre 323 K y 773 K. En este documento se detalla que el uso del adsorbente sólido gastado no requiere un tratamiento específico previo, en particular un tratamiento térmico. Además, la configuración de esta aplicación requiere un proceso de dos etapas para alternar entre el proceso de adsorción y la regeneración del material con solvente y unidades de destilación para la recuperación del solvente utilizado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS Y TABLAS

La Figura 1 muestra el diagrama de bloques simplificado del proceso de preparación del adsorbente de sulfuro de hidrógeno a partir de catalizadores gastados de hidroproceso, de acuerdo con la presente invención.

La Tabla 1 presenta la caracterización de los catalizadores gastados de HCK y HDT usados en la preparación de los adsorbentes de H_2S .

La Tabla 2 muestra la caracterización de los adsorbentes de H_2S obtenidos a partir de los catalizadores gastados de HCK y HDT.

La Tabla 3 detalla las condiciones operacionales de las pruebas de remoción de H_2S en corrientes de gas.

La Figura 2 muestra la capacidad de adsorción de H_2S de los adsorbentes basados en catalizadores gastados de hidroproceso.

La Tabla 4 presenta la composición de las corrientes de gases usadas para la evaluación de la capacidad de adsorción de H_2S en los adsorbentes.

La Figura 3 muestra la evaluación de la capacidad de adsorción de H_2S de los catalizadores gastados de hidroproceso en diferentes tipos de corrientes de gas.

La Figura 4 realiza una comparación de los adsorbentes obtenidos a partir de los catalizadores gastados de hidroproceso con otros tipos de adsorbentes.

REFERENCIAS

- [1] M. Marafi y A. Stanislaus. (2008). Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resources, conservation and recycling*, 52 (6), 859-873.
- [2] M. Khabazipour y M. Anbia. (2019). Removal of hydrogen sulfide from gas streams using porous materials: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (49), 22133-22164.
- [3] M. Lasich. (2020). Adsorption of H₂S from hydrocarbon gas using doped bentonite: A molecular simulation study. *ACS Omega*, 5 (31), 19877-19883.
- [4] A. G. Georgiadis, N. D. Charisiou y M. A. Goula. (2020). Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials. *Catalysts*, 10 (5), 521.
- [5] L. H. de Oliveira, J. G. Meneguim, M. V. Pereira, J. F. do Nascimento y P. A. Arroyo. (2019). Adsorption of hydrogen sulfide, carbon dioxide, methane, and their mixtures on activated carbon. *Chemical Engineering Communications*, 206 (11), 1533-1553.
- [6] T. McHugh, J. Seamans, B. Visioli, K. Pettus, J. W. Thompson y A. Enderlin, Reactivated hydroprocessing catalysts for use in sulfur abatement, Evonik Operations GmbH, US2022/0056349, 2022.
- [7] Z. Zhang, Z. Liu y Z. Wu, Method for preparing desulfurating agent by using waste molecular sieve catalyst, Beijing Haixin Energy Technology Co Ltd, CN101590357, 2013.
- [8] H. Xie, S. Zhao, B. Li, H. Ma y Y. Wu, Method for preparing normal-temperature desulfurizing agent by use of copper-zinc waste catalyst, CN103521046A, 2015.
- [9] T. Burkhardt, A. Nicolaos y F. Diehl, Process for desulfurization, denitrating and/or dearomatization of a hydrocarbon feedstock by adsorption on a spent solid adsorbent, US2005/007552, 2005.