

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 956**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/047** (2006.01)  
**C10G 45/02** (2006.01)  
**C10G 45/04** (2006.01)  
**C10G 65/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06719243 .5**  
96 Fecha de presentación: **23.01.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1853372**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

54 Título: **Hidrotratamiento de destilados en dos etapas con gestión mejorada del hidrógeno**

30 Prioridad:  
21.01.2005 US 645713 P  
21.12.2005 US 752722 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2012**

73 Titular/es:  
**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY  
1545 ROUTE 22 EAST P.O. BOX 900  
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:  
**TOUFFAIT, Benoit;  
INNOCENTI, Herve;  
ZAARI, Jamil;  
KAUL, Bal, K. y  
SUNDARAM, Narasimhan**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 382 956 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**

Hidrotratamiento de destilados en dos etapas con gestión mejorada del hidrógeno

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento mejorado para eliminar azufre de corrientes de alimentación del intervalo de ebullición de los destilados. Este procedimiento mejorado utiliza un esquema de procedimiento de hidrotratamiento de dos etapas, cada etapa asociada con una zona de eliminación de gases ácidos en el que una de las etapas utiliza una zona de adsorción por variación de presión de ciclo rápido para aumentar la concentración de hidrógeno en el procedimiento.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 Los procedimientos de hidrotratamiento se usan por refinerías de petróleo para eliminar heteroátomos, incluyendo azufre y nitrógeno, de corrientes hidrocarbonadas tales como nafta, queroseno, diésel, gasóleo, gasóleo de vacío (VGO), y residuo de vacío. La severidad del hidrotratamiento se selecciona para equilibrar el rendimiento de producto deseado frente a los menores niveles deseados de heteroátomos. Una mayor presión reguladora en los Estados Unidos de América y en el extranjero ha dado como resultado una tendencia a aumentar la severidad y/o selectividad de los procedimientos de hidrotratamiento de productos hidrocarbonados para que tengan niveles muy bajos de azufre.

20 El hidrotratamiento se logra generalmente poniendo en contacto una materia prima hidrocarbonosa en una vasija o zona de reacción de hidrotratamiento con un catalizador de hidrotratamiento adecuado, en condiciones de temperatura y presión elevadas, en presencia de un gas de tratamiento que contiene hidrógeno, para producir un producto que tiene el nivel más bajo deseado de azufre. Las condiciones de operación y los catalizadores de hidrotratamiento utilizados influirán en la calidad de los productos hidrotratados.

La Solicitud Internacional WO-A-03/068366 describe la purificación de un gas de reciclaje de hidrosulfuración y opcionalmente del gas de relleno de hidrógeno mediante adsorción por variación de presión en una pluralidad de lechos adsorbentes para recuperar al menos 95% de hidrógeno con una pureza de al menos 97% en moles.

25 El documento de patente US-B1-6 451 095 describe la recuperación de hidrógeno purificado a partir de gases residuales de refinería tales como gases de purga del hidrotratador mediante adsorción por variación de presión en un módulo giratorio que comprende múltiples adsorbentes de láminas delgadas estratificadas y que tiene frecuencias de ciclo de al menos 100 ciclos por minuto.

30 Aunque se han puesto en práctica comercialmente diversos procedimientos de hidrotratamiento, todavía existe la necesidad en la técnica de procedimientos de hidrotratamiento mejorados que se puedan llevar a la práctica de forma más eficiente con una mayor severidad o capacidad de hidrotratamiento.

**SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

En una realización preferida, se proporciona un procedimiento para hidrotratar una alimentación en el intervalo de ebullición de los destilados que contiene heteroátomos, procedimiento el cual comprende:

- 35 a) poner en contacto dicha alimentación del intervalo de ebullición de los destilados en una primera zona de hidrotratamiento en presencia de hidrógeno con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrotratamiento en condiciones de hidrotratamiento para dar como resultado un producto en una primera fase líquida que tiene una cantidad reducida de azufre, y una primera fase de vapor, fase de vapor la cual contiene hidrógeno, hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno y amoníaco;
- 40 b) separar la primera fase líquida y la primera fase de vapor;
- c) eliminar el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco de dicha primera fase de vapor con una disolución de lavado básica a fin de formar una primera fase de vapor lavada;
- 45 d) eliminar los hidrocarburos ligeros de dicha primera fase de vapor lavada, aumentando de ese modo su concentración de hidrógeno, en una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido que contiene una pluralidad de lechos adsorbentes y que tiene un tiempo de ciclo total menor que alrededor de 30 segundos y una caída de presión en cada lecho adsorbente mayor que alrededor de 5 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho;
- e) alimentar al menos una porción de la primera fase de vapor lavada, que tiene una concentración incrementada de hidrógeno, a una segunda zona de hidrotratamiento;
- 50 f) poner en contacto dicho producto de la primera fase líquida en una segunda zona de hidrotratamiento en presencia de hidrógeno, al menos una porción del cual se obtiene de la primera fase de vapor lavada de la etapa d) anterior, con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrotratamiento en

condiciones de hidrot ratamiento para dar como resultado un producto de segunda fase líquida que tiene una cantidad reducida de azufre, y un producto de una segunda fase de vapor, producto de una segunda fase de vapor el cual contiene hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno;

g) separar el producto de la segunda fase líquida de la segunda fase de vapor;

5 h) eliminar el sulfuro de hidrógeno de dicha segunda fase de vapor con una disolución de lavado básica a fin de formar una segunda fase de vapor lavada;

i) alimentar una porción del producto de la segunda fase de vapor lavada a dicha primera zona de hidrot ratamiento.

10 En otra realización preferida, el tiempo de ciclo total de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor que 15 segundos.

En todavía otra realización preferida, el tiempo de ciclo total es menor que 10 segundos, y la caída de presión de cada lecho adsorbente es mayor que 10 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 La FIGURA 1 aquí es un diagrama esquemático simplificado de una realización preferida cuando se usan dos etapas de hidrot ratamiento en serie y en la que se utiliza la aplicación de RCPSA en la corriente de gas de reciclaje que contiene hidrógeno de la primera etapa para mejorar la pureza del hidrógeno.

La FIGURA 2 aquí es un diagrama esquemático simplificado de una realización preferida cuando se usan dos etapas de hidrot ratamiento en serie y en la que se utiliza la aplicación de RCPSA en la corriente de gas de reciclaje que contiene hidrógeno de la segunda etapa para mejorar la pureza del hidrógeno.

#### 20 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

25 El procedimiento de la presente invención es particularmente útil para hidrot ratar corrientes de alimentación de hidrocarburos del intervalo de ebullición de los destilados. Los ejemplos no limitantes de tales corrientes de alimentación son aquellos que contienen componentes que hierven por encima de 250 °F, preferiblemente por encima de 300 °F, y más preferiblemente 350 °F. Lo más preferible, las materias primas de los destilados hierven en el intervalo de 250 a 850 °F (121 a 454 °C). Los ejemplos no limitantes de tales corrientes de alimentación de hidrocarburos del intervalo de ebullición de los destilados incluyen líquidos de Fischer-Tropsch; gasóleos atmosféricos; corrientes laterales de columnas de destilación atmosféricas tales como diésel, diésel ligero, y diésel pesado; gasóleos de vacío; residuos de vacío y atmosféricos desasfaltados, aceites residuales levemente craqueados; destilados de coquizador; destilados de destilación directa; aceites desasfaltados con disolventes; 30 aceites derivados de la pirólisis; aceites sintéticos de punto de ebullición elevado; aceites de ciclo y destilados de craqueador catalítico.

35 La materia prima seleccionada se mezcla típicamente con una corriente de gas de tratamiento rico en hidrógeno y se introduce en una primera zona de reacción de hidrot ratamiento en condiciones de reacción de hidrot ratamiento. Las condiciones de reacción de hidrot ratamiento incluirán típicamente una temperatura de 400 °F (204 °C) a 900 °F (482 °C) y una velocidad espacial horaria de líquidos de la alimentación de 0,1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>, y un catalizador de hidrot ratamiento o una combinación de catalizadores de hidrot ratamiento.

40 El término "hidrot ratamiento", como se usa aquí, se refiere a procedimientos en los que se usa un gas de tratamiento que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado que es primordialmente activo para la eliminación de heteroátomos, particularmente azufre. Los catalizadores de hidrot ratamiento preferidos para uso en la presente invención son aquellos que comprenden al menos un metal del Grupo VIII, preferiblemente seleccionado de hierro, cobalto y níquel, más preferiblemente cobalto y/o níquel, y al menos un metal del Grupo VI, preferiblemente molibdeno o wolframio, sobre un material soporte de superficie específica elevada, preferiblemente alúmina. Otros catalizadores de hidrot ratamiento adecuados incluyen catalizadores zeolíticos, así como catalizadores de metales nobles en los que el metal noble se selecciona de paladio y platino. Está dentro del alcance de la presente invención 45 el hecho de que se pueda usar en la misma vasija de reacción más de un tipo de catalizador de hidrot ratamiento. El metal del Grupo VIII está presente típicamente en una cantidad que oscila de 2 a 20% en peso, preferiblemente de 4 a 12% en peso. El metal del Grupo VI estará presente típicamente en una cantidad que oscila de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2 a 25% en peso. Como se menciona previamente, las temperaturas de hidrot ratamiento típicas oscilan desde 204 °C (400 °F) hasta 482 °C (900 °F), con presiones de 3,5 MPa (500 psig) a 17,3 MPa (2500 psig), preferiblemente de 3,5 MPa (500 psig) a 13,8 MPa (2000 psig) y una velocidad espacial horaria de líquidos de la corriente de alimentación de 0,1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>. 50

55 La Figura 1 aquí representa una realización preferida de la presente invención cuando se usan dos zonas de hidrot ratamiento en serie, y en la que se desea eliminar azufre de la alimentación con saturación aromática mínima. La alimentación **110** de hidrocarburos a tratar se introduce en una primera zona **HT-1** de hidrot ratamiento, en condiciones de hidrot ratamiento eficaces, junto con un segundo gas **220** de reciclaje que contiene hidrógeno y un

gas **225** de relleno que contiene hidrógeno. El efluente resultante de esta primera zona de hidrot ratamiento comprende una corriente **120** de la primera fase de vapor que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos ligeros; y una corriente **200** de la primera fase líquida. La expresión "hidrocarburos ligeros" usada aquí significa una mezcla de hidrocarburos compuesta de compuestos hidrocarbonados de alrededor de 1 a alrededor de 5 átomos de carbono en peso (es decir, compuestos hidrocarbonados de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> en peso).

La corriente **200** de la primera fase líquida tendrá un menor contenido de azufre, ya que una porción sustancial del azufre se convertirá en sulfuro de hidrógeno y se eliminará como parte de la corriente **120** de la primera fase de vapor. La corriente de la primera fase de vapor se conduce a la primera zona **AS-1** de lavado de gases ácidos, en la que el sulfuro de hidrógeno se elimina sustancialmente para producir una corriente **160** de la primera fase de vapor lavada, preferiblemente que contiene de 40% en volumen a 60% en volumen de hidrógeno. Se puede usar cualquier disolución básica adecuada en las zonas **AS-1** y **AS-2** de lavado de gases ácidos que absorberá el nivel deseado de gases ácidos, preferiblemente sulfuro de hidrógeno, de la corriente de la fase de vapor. Los ejemplos preferidos de tales disoluciones básicas son las aminas, preferiblemente dietanolamina, monoetanolamina, y similares. La dietanolamina es más preferida. Un primer líquido **130** de la disolución de lavado rico en H<sub>2</sub>S, que ha adsorbido al menos una porción, sustancialmente todo el sulfuro de hidrógeno, se conduce a una primera zona **REG-1** de regeneración, en la que sustancialmente todo el sulfuro de hidrógeno es extraído de ella mediante uso de un agente de extracción convencional, preferiblemente vapor. La primera corriente **140** de extracción sale del regenerador **REG-1** y se enviará típicamente a una planta de recuperación de azufre, tal como una planta de Claus. La primera disolución **150** de lavado pobre en H<sub>2</sub>S, ahora pobre en sulfuro de hidrógeno, se devuelve a la zona **AS-1** de lavado de gases ácidos.

Continuando con la Figura 1, una corriente **160** de la primera fase de vapor lavada, sustancialmente saturada con agua, es conducida a una zona de adsorción por variación de presión de ciclo rápido **RCPSA**. De la unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido se elimina un primer gas **170** de reciclaje purificado, que tiene al menos % en volumen, preferiblemente al menos 85% en volumen, y más preferiblemente al menos 90% en volumen de hidrógeno, y es conducido hasta la segunda zona **HT-2** de hidrot ratamiento. De la zona **RCPSA** se elimina una corriente **180** de gas de cola rica en hidrocarburos ligeros y otros contaminantes. Dependiendo del diseño de **RCPSA** específico, también se pueden eliminar de la alimentación otros contaminantes, tales como, pero sin limitarse a, CO<sub>2</sub>, agua, amoníaco y H<sub>2</sub>S. Si se desea, una porción de la corriente de vapor lavada puede circunvalar la unidad de **RCPSA** vía la tubería **90**.

La corriente **200** de la primera fase líquida procedente de la primera zona **HT-1** de hidrot ratamiento es conducida a una segunda zona **HT-2** de hidrot ratamiento, en la que se combina con el primer gas **170** de reciclaje purificado, en condiciones de hidrot ratamiento eficaces. La reacción de hidrot ratamiento de la segunda zona **HT-2** de hidrot ratamiento da como resultado una corriente **210** de una segunda fase líquida y una corriente **190** de una segunda fase de vapor. La corriente **210** de una segunda fase líquida se envía a un equipo adicional o a unidades para el procesamiento adicional, o se recoge como un producto final. La corriente **190** de una segunda fase de vapor es conducida a una segunda zona **AS-2** de lavado de gases ácidos. Una corriente **220** de una segunda fase de vapor lavada es conducida a la primera zona **HT-1** de hidrot ratamiento. En cualquier localización adecuada antes de la primera zona **HT-1** de hidrot ratamiento se puede introducir un gas **225** de relleno que contiene hidrógeno, pero se prefiere que se introduzca en la tubería **220**, como se muestra en la Figura 1. Al igual que en la zona **AS-1** de lavado con aminas, la segunda disolución **230** de lavado rica en H<sub>2</sub>S de la segunda zona **AS-2** de lavado de gases ácidos se hace pasar a una segunda zona de regeneración **REG-2** en la que el sulfuro de hidrógeno se extrae de la disolución en una segunda corriente **250** de extracción. La disolución **240** de lavado pobre en H<sub>2</sub>S se recicla a la segunda zona **AS-2** de lavado con aminas. La segunda corriente **250** de extracción que contiene sulfuro de hidrógeno extraído es conducida desde la zona **AS-2** de lavado con aminas hasta una planta de recuperación de azufre, tal como una planta de Claus.

En otra realización, se puede usar una adsorción por variación de presión de ciclo rápido para incrementar la concentración de hidrógeno del gas de relleno que contiene hidrógeno antes de que se introduzca en el procedimiento vía la tubería **225** en esta Figura 1, y en la tubería **450** en la Figura 2 aquí. Se entiende que el gas de relleno que contiene hidrógeno se puede introducir en cualquier localización adecuada en el procedimiento.

La práctica del esquema del procedimiento anterior tiene la ventaja inesperada de que la concentración de hidrógeno en el bucle de reciclaje de hidrógeno se puede aumentar sustancialmente y el azufre se puede eliminar de la corriente sin ninguna saturación aromática significativa. Esto es, la concentración de hidrógeno es típicamente de 40 a 60% en volumen sin el uso de la unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido, pero aumentará en al menos 5% en volumen, preferiblemente al menos 10% en volumen, y más preferiblemente al menos 15% en volumen con el uso de una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido como se muestra en esta Figura 1. Este incremento de hidrógeno se obtiene debido a que la corriente representada por **170** tendrá una concentración de hidrógeno de 80% en volumen o más frente a una concentración de hidrógeno de 40 a 60% en volumen para la corriente **160** que entra en la unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido. De este modo, la concentración global de hidrógeno en el bucle de reciclaje de hidrógeno aumentará en al menos 5% en volumen, preferiblemente al menos 10% en volumen. De este modo, la mayor concentración de hidrógeno en el bucle de reciclaje permite mayores caudales de alimentación sin la necesidad de expandir la capacidad de los propios reactores hidrot ratadores. Esto es, se puede obtener más producto de la misma unidad del procedimiento de

hidrotratamiento dadas las mayores concentraciones de hidrógeno en el bucle de reciclaje. También es posible una mayor longitud del recorrido del catalizador mediante la práctica de esta realización.

La Figura 2 aquí representa una realización preferida de la presente invención cuando se usan dos zonas de hidrotratamiento en serie y se utiliza RCPSA para mejorar la concentración de hidrógeno el gas de reciclaje que contiene hidrógeno de la segunda etapa. La alimentación **300** de hidrocarburos a tratar se introduce en una primera zona **HT-1** de hidrotratamiento, en condiciones de hidrotratamiento eficaces, junto con un segundo gas **310** de reciclaje purificado. El efluente resultante de esta primera zona de hidrotratamiento comprende una corriente **320** de una primera fase de vapor que contiene hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, e hidrocarburos ligeros; y una corriente **370** de una primera fase líquida.

La corriente **370** de la primera fase líquida tendrá un menor contenido de azufre, puesto que una porción sustancial del azufre se convertirá en sulfuro de hidrógeno y se eliminará como parte de la corriente **320** de la primera fase de vapor. La corriente de la primera fase de vapor es conducida hasta la primera zona **AS-1** de lavado de gases ácidos, en la que el sulfuro de hidrógeno se elimina sustancialmente para producir una primera corriente **360** de gas de reciclaje que contiene hidrógeno. En las zonas **AS-1** y **AS-2** de lavado de gases ácidos se puede usar cualquier disolución básica adecuada que absorberá el nivel deseado de gases ácidos, preferiblemente sulfuro de hidrógeno, de la corriente de la fase de vapor. Un líquido **330** de la primera disolución de lavado rica en H<sub>2</sub>S, que ha absorbido al menos una porción, sustancialmente todo el sulfuro de hidrógeno, es conducido a una primera zona **REG-1** de regeneración en la que sustancialmente todo el sulfuro de hidrógeno es extraído de él mediante uso de un agente de extracción convencional, preferiblemente vapor. La primera corriente **340** de extracción sale del regenerador **REG-1** y se enviará típicamente a una planta de recuperación de azufre, tal como una planta de Claus. La primera disolución **350** de lavado pobre en H<sub>2</sub>S, ahora pobre en sulfuro de hidrógeno, se envía nuevamente a la zona **AS-1** de lavado de gases ácidos.

La primera corriente **360** de gas de reciclaje que contiene hidrógeno es conducida a una segunda zona **HT-2** de hidrotratamiento junto con la corriente **370** de la primera fase líquida, en condiciones de hidrotratamiento eficaces. Una corriente **390** de la segunda fase de vapor y una corriente **380** de la segunda fase líquida se eliminan de la segunda zona **HT-2** de hidrotratamiento. La corriente **380** de la segunda fase líquida, que ahora está sustancialmente reducida en azufre, se envía a un equipo adicional o unidades para el procesamiento adicional, o se recoge como un producto final. La corriente **390** de la segunda fase de vapor es conducida desde la segunda zona **HT-2** de hidrotratamiento a una segunda zona **AS-2** de lavado de gases ácidos, que se opera de forma similar a como se explica para la primera zona **AS-1** de lavado de gases ácidos. La segunda disolución **400** de lavado rica en H<sub>2</sub>S es regenerada llevándola a un regenerador **REG** en el que se elimina del regenerador una segunda corriente **410** de extracción, que tiene una concentración elevada de H<sub>2</sub>S. La segunda disolución **420** de lavado pobre en H<sub>2</sub>S se recicla a la segunda zona **AS-2** de lavado de gases ácidos. La corriente **430** de la segunda fase de vapor lavada es conducida a una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido **RCPSA**, en la que los hidrocarburos ligeros se eliminan vía el gas de cola **440** procedente de la unidad **RCPSA**. Un segundo gas **310** de reciclaje purificado resultante, en el que la concentración de hidrógeno en el segundo gas **310** de reciclaje purificado procedente de la unidad **RCPSA** es mayor que la concentración de hidrógeno en la segunda corriente **430** de vapor lavada. Se puede introducir un gas **450** de relleno que contiene hidrógeno en cualquier localización adecuada en el bucle de reciclaje de hidrógeno, pero se prefiere que se introduzca en la tubería **360**, como se muestra en la Figura 2.

En la Adsorción por Variación de Presión Convencional ("PSA convencional"), una mezcla gaseosa es conducida a presión durante un período de tiempo a lo largo de un primer lecho de un sorbente sólido que es selectivo o relativamente selectivo para uno o más componentes, habitualmente considerados como un contaminante que se ha de eliminar de la corriente gaseosa. Es posible eliminar dos o más contaminantes simultáneamente, pero por conveniencia el componente o componentes que se han de eliminar se citarán en singular y se referirán como un contaminante. La mezcla gaseosa se hace pasar sobre un primer lecho de adsorción en una primera vasija, y sale del lecho sin el contaminante, que permanece sorbido en el lecho. Después de un tiempo predeterminado, o alternativamente cuando se observa la salida del contaminante, el flujo de la mezcla gaseosa se conecta a un segundo lecho de adsorción en una segunda vasija, para que continúe la purificación. Mientras que el segundo lecho está en servicio de adsorción, el contaminante sorbido se elimina del primer lecho de adsorción mediante una reducción en la presión, habitualmente acompañado de un flujo inverso de gas para desorber el contaminante. A medida que se reduce la presión en las vasijas, el contaminante previamente adsorbido sobre el lecho es desorbido progresivamente en el sistema de gas de cola que comprende típicamente un gran tambor de gas de cola, junto con un sistema de control diseñado para minimizar las fluctuaciones de presión para sistemas aguas abajo. El contaminante se puede recoger del sistema de gas de cola de cualquier manera adecuada, y se puede procesar posteriormente o se puede desear según sea apropiado. Cuando la desorción está terminada, el lecho sorbente se puede purgar con una corriente de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o una corriente purificada del gas de procedimiento. La purga se puede facilitar mediante el uso de una corriente de gas de purga de mayor temperatura.

Después de, por ejemplo, la salida en el segundo lecho, y después de que el primer lecho se ha regenerado de manera que nuevamente está preparado para el servicio de adsorción, el flujo de la mezcla gaseosa se cambia desde el segundo lecho al primer lecho, y se regenera el segundo lecho. El tiempo de ciclo total es la longitud de tiempo desde cuando la mezcla gaseosa es conducida primeramente al primer lecho en un primer ciclo hasta el

tiempo cuando la mezcla gaseosa es conducida primeramente al primer lecho en el ciclo inmediatamente sucesivo, es decir, después de una única regeneración del primer lecho. El uso de una tercera, cuarta, quinta, etc. vasijas, además de la segunda vasija, según sea necesario cuando el tiempo de adsorción es corto pero el tiempo de desorción es largo, servirá para incrementar el tiempo del ciclo.

5 De este modo, en una configuración, un ciclo de variación de presión incluirá una etapa de alimentación, al menos una etapa de despresurización, una etapa de purga, y finalmente una etapa de represurización para preparar el material adsorbente para la reintroducción de la etapa de alimentación. La sorción de los contaminantes tiene lugar habitualmente mediante sorción física sobre el sorbente, que normalmente es un sólido poroso, tal como carbón  
10 activado, alúmina, sílice o sílice-alúmina, que tiene una afinidad por el contaminante. En muchas aplicaciones se usan a menudo zeolitas, puesto que pueden mostrar un grado significativo de selectividad para ciertos contaminantes por razón de sus tamaños de poros controlados y predecibles. Normalmente, la reacción química con el sorbente no está favorecida a la vista de la mayor dificultad para lograr la desorción de especies que se han unido químicamente al sorbente, pero la quimisorción no se excluye de ningún modo si los materiales sorbidos se pueden desorber eficazmente durante la porción de desorción del ciclo, por ejemplo mediante el uso de mayores  
15 temperaturas acoplado con la reducción de la presión. El procesamiento de adsorción por variación de presión se describe de forma más completa en el libro titulado Pressure Swing Adsorption, de D. M. Ruthven, S. Farouq y K. S. Knaebel (VCH Publishers, 1994).

La PSA convencional posee desventajas inherentes significativas por una variedad de razones. Por ejemplo, las unidades de PSA convencional son costosas de construir y operar, y tienen un tamaño significativamente mayor  
20 para la misma cantidad de hidrógeno que es necesaria recuperar de las corrientes de gas que contienen hidrógeno, en comparación con RCPSA. También, una unidad de adsorción por variación de presión convencional generalmente tendrá tiempos de ciclo que superan el minuto, típicamente que superan 2 a 4 minutos, debido a las limitaciones de tiempo requeridas para permitir la difusión de los componentes a través de los lechos más grandes utilizados en la PSA convencional y la configuración del equipo y el sistema de válvulas implicados. Por el contrario,  
25 se utiliza la adsorción por variación de presión de ciclo rápido que tiene tiempos de ciclo total menores de un minuto. Los tiempos de ciclo total de RCPSA pueden ser menores de 30 segundos, preferiblemente menores de 15 segundos, más preferiblemente menores de 10 segundos, incluso más preferiblemente menores de 5 segundos, e incluso más preferiblemente menores de 2 segundos. Además, las unidades de adsorción por variación de presión de ciclo rápido usadas pueden hacer uso de sorbentes sustancialmente diferentes, tales como, pero sin limitarse a,  
30 materiales estructurados tales como monolitos.

La velocidad de adsorción global de los procedimientos de adsorción, sean PSA convencional o RCPSA, se caracteriza por la constante de velocidad de transferencia de masas en la fase gaseosa ( $\tau_g$ ) y la constante de velocidad de transferencia de masas en la fase sólida ( $\tau_s$ ). Las velocidades de transferencia de masas del material dependen del adsorbente, del compuesto adsorbido, de la presión y de la temperatura. La constante de velocidad de  
35 transferencia de masas en la fase gaseosa se define como:

$$\tau_g = D_g / R_g^2 \quad (\text{en cm}^2/\text{s}) \quad (1)$$

en la que  $D_g$  es el coeficiente de difusión en la fase gaseosa y  $R_g$  es la dimensión característica del medio gaseoso. Aquí, la difusión del gas en la fase gaseosa,  $D_g$ , es bien conocida en la técnica (es decir, se puede usar el valor convencional), y la dimensión característica del medio gaseoso,  $R_g$ , se define como la anchura del canal entre dos  
40 capas del material adsorbente estructurado.

La constante de velocidad de transferencia de masas en la fase sólida de un material se define como:

$$\tau_s = D_s / R_s^2 \quad (\text{en cm}^2/\text{s}) \quad (2)$$

45 en la que  $D_s$  es el coeficiente de difusión en la fase sólida y  $R_s$  es la dimensión característica del medio sólido. Aquí, el coeficiente de difusión gaseosa en la fase sólida,  $D_s$ , es bien conocido en la técnica (es decir, se puede usar el valor convencional), y la dimensión característica del medio sólido,  $R_s$ , se define como la anchura de la capa adsorbente.

D. M. Ruthven y C. Thaeron, Performance of a Parallel Passage Absorbent Contactor, Separation and Purification Technology 12 (1997) 43-60, que se incorpora como referencia, aclaran que para el flujo a través de un monolito o un adsorbente estructurado, la anchura del canal es una buena dimensión característica para el medio gaseoso,  $R_g$ . La patente U.S. 6.607.584 de Moreau et al., que se incorpora como referencia, también describe los detalles para calcular estas velocidades de transferencia y los coeficientes asociados para un adsorbente dado y las composiciones estándar de ensayo usadas para PSA convencional. El cálculo de estas constantes de velocidad de  
50 transferencia de masas es bien conocido para una persona de pericia normal en la técnica, y también se puede derivar por una persona de pericia normal en la técnica a partir de datos de ensayo estándar.

La PSA convencional se basa en el uso de lechos adsorbentes de adsorbentes en partículas. Adicionalmente, debido a restricciones de construcción, PSA convencional comprende habitualmente 2 o más lechos separados que se turnan en ciclos de manera que al menos uno o más lechos están completamente o al menos parcialmente en la

porción de alimentación del ciclo en cualquier momento a fin de limitar las interrupciones o sobrecargas en el flujo del procedimiento tratado. Sin embargo, debido al tamaño relativamente grande del equipo de PSA convencional, el tamaño de partículas del material adsorbente está generalmente limitado a tamaños de partículas de alrededor de 1 mm y superior. De otro modo, se producirá una caída de presión excesiva, aumento de tiempos de ciclo, desorción limitada, y formación de acanaladuras en los materiales de alimentación.

En una realización, RCPSA utiliza un sistema de válvulas giratorio para conducir el flujo gaseoso a través de un módulo sorbedor giratorio que contiene un número de compartimientos o "tubos" de lecho adsorbente separados, cada uno de los cuales se turna sucesivamente en ciclos a través de las etapas de sorción y desorción a medida que el módulo giratorio completa el ciclo de operaciones. El módulo sorbedor giratorio comprende normalmente múltiples tubos colocados entre dos planchas de cierre en un extremo del módulo sorbedor giratorio, en el que las placas de cierre están en contacto con un estator que comprende colectores separados en los que el gas de entrada es conducido a los tubos de RCPSA, y el gas de producto purificado procesado y el gas de cola que sale de los tubos de RCPSA es conducido lejos del módulo sorbedor giratorio. Mediante la colocación adecuada de las placas de cierre y los colectores, un número de compartimientos o tubos individuales puede pasar a través de las etapas características del ciclo completo en cualquier momento. En contraste con la PSA convencional, las variaciones de flujo y presión requeridas para el ciclo de sorción/desorción de RCPSA cambian en un número de incrementos separados del orden de segundos por ciclo, lo que suaviza la presión y las pulsaciones de caudal encontradas por la maquinaria de compresión y de válvulas. De esta manera, el módulo de RCPSA incluye elementos de válvulas separados angularmente alrededor de la ruta circular tomada por el módulo de sorción giratorio, de manera que cada compartimiento se hace pasar sucesivamente a una ruta de flujo de gas en la dirección y presión apropiadas para lograr una de las etapas de presión/dirección de flujo incrementales en el ciclo de RCPSA completo. Una ventaja clave de la tecnología de RCPSA es un uso significativamente más eficiente del material adsorbente. La cantidad de adsorbente requerida con la tecnología de RCPSA puede ser sólo una fracción de la requerida para la tecnología de PSA convencional para lograr las mismas cantidades y calidades de separación. Como resultado, la huella, la inversión, y la cantidad de adsorbente activo requerida para RCPSA es significativamente menor que aquella para una unidad de PSA convencional que procesa una cantidad equivalente de gas.

En una realización, las caídas de presión por unidad de longitud de lecho de RCPSA, las actividades de adsorción requeridas, las restricciones mecánicas (debido a la aceleración centrífuga de los lechos giratorios en RCPSA), evitan el uso de muchos materiales de lechos adsorbentes de PSA convencional, en particular adsorbentes que están en forma peletizada suelta, en partículas, en perlas, o en extrusado. En una realización preferida, los materiales adsorbentes se sujetan a un material de subestructura de soporte para uso en un aparato giratorio de RCPSA. Por ejemplo, una realización del aparato de RCPSA giratorio puede estar en forma de láminas adsorbentes que comprenden material adsorbente acoplado a un material de refuerzo estructurado. Para unir el material adsorbente al material de refuerzo, se puede usar un aglutinante adecuado. Los ejemplos no limitantes de material de refuerzo incluyen monolitos, una matriz de fibra mineral (tal como una matriz de fibra de vidrio), una matriz de alambre metálico (tal como un tamiz de malla de alambre), o un papel metálico (tal como papel de aluminio), que se puede anodizar. Los ejemplos de matrices de fibra de vidrio incluyen mallas de fibra de vidrio tejidas y no tejidas. Las láminas adsorbentes se pueden obtener revistiendo una suspensión de componente adsorbente adecuado, tal como cristales de zeolita con constituyentes aglutinantes sobre el material de refuerzo, mallas de fibra de vidrio no tejidas, tejidos metálicos tejidos, y papeles de aluminio expandidos. En una realización particular, las láminas o el material adsorbente se revisten sobre soportes cerámicos.

Un adsorbente en una unidad de RCPSA comprende típicamente una fase sólida adsorbente formada de uno o más materiales adsorbentes, y una fase gaseosa permeable a través de la cual fluyen los gases a separar desde la entrada hasta la salida del adsorbente, adsorbiéndose una porción sustancial de los componentes deseados a eliminar de la corriente sobre la fase sólida del adsorbente. Esta fase gaseosa se puede denominar "fase gaseosa circulante", pero de forma más simple "fase gaseosa". La fase sólida incluye una red de poros cuyo tamaño medio es habitualmente entre aproximadamente 0,02  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ . Puede haber una red de poros incluso más pequeños, denominados "microporos", encontrándose estos, por ejemplo, en adsorbentes de carbón microporosos o zeolitas. La fase sólida se puede depositar sobre un soporte no adsorbente, cuya función principal es proporcionar resistencia mecánica a los materiales adsorbentes activos y/o proporcionar una función de conducción térmica o almacenar calor. El fenómeno de adsorción comprende dos etapas principales, a saber, el paso del adsorbato desde la fase gaseosa circulante sobre la superficie de la fase sólida, seguido del paso del adsorbato desde la superficie hasta el volumen de la fase sólida en los sitios de adsorción.

En una realización, RCPSA utiliza un adsorbente estructurado que se incorpora en los tubos utilizados en el aparato de RSCPA. Estos adsorbentes estructurados tienen una velocidad de transferencia de masas inesperadamente elevada, puesto que el gas fluye a través de los canales formados por las láminas estructuradas del adsorbente que ofrecen una mejora significativa en la transferencia de masas en comparación con una disposición de lecho fijo empaquetado tradicional como se utiliza en PSA convencional. La relación de la velocidad de transferencia de la fase gaseosa ( $\tau_g$ ) y la velocidad de transferencia de masas de la fase sólida ( $\tau_s$ ) en la actual invención es mayor que 10, preferiblemente mayor que 25, más preferiblemente mayor que 50. Estas relaciones de velocidad de transferencia de masas extraordinariamente elevadas permiten a RCPSA producir corrientes de hidrógeno de pureza elevada a velocidades de recuperación elevadas con sólo una fracción del tamaño del equipo, el volumen del

adsorbente, y el coste de PSA convencional.

Las realizaciones de adsorbentes estructurados también dan como resultado que se logren caídas de presión significativamente mayores a través del adsorbente que la PSA convencional, sin los efectos perjudiciales asociados con la tecnología de lechos de partículas. Los lechos adsorbentes se pueden diseñar con caídas de presión por longitud unidad del lecho adsorbente mayores de 5 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho, más preferiblemente mayores de 10 pulgadas de  $H_2O$ /pie, e incluso más preferiblemente mayores de 20 pulgadas de  $H_2O$ /pie. Esto contrasta con las unidades de PSA convencional, en las que las caídas de presión por longitud unidad del lecho adsorbente están generalmente limitadas a una cantidad por debajo de 5 pulgadas de  $H_2O$ /pie dependiendo del adsorbente usado, diseñándose la mayoría de las unidades de PSA convencional con una caída de presión de 1 pulgada de  $H_2O$ /pie o menos para minimizar los problemas explicados que están asociados con lechos más grandes, tiempo de ciclo más prolongado y adsorbentes en partículas de las unidades de PSA convencional. Los lechos adsorbentes de PSA convencional no pueden aguantar caídas de presión más elevadas debido al riesgo de fluidizar los lechos, lo que da como resultado un desgaste excesivo y las paradas prematuras de la unidad debido a problemas asociados del equipo y/o una necesidad de añadir o sustituir materiales adsorbentes perdidos. Estas caídas de presión por longitud unidad del lecho adsorbente notablemente superiores permiten a los lechos adsorbentes de RCPSA ser significativamente más compactos, más cortos, y más eficientes que los utilizados en PSA convencional.

En un equipo, las caídas de presión por unidad de longitud elevadas permiten lograr velocidades de vapor elevadas a lo largo de los lechos adsorbentes estructurados. Esto da como resultado una mayor velocidad de contacto de masas entre los fluidos del procedimiento y los materiales adsorbentes en una unidad de tiempo que la que se puede lograr mediante PSA convencional. Esto da como resultado longitudes más cortas de los lechos, mayores velocidades de transferencia de fase gaseosa ( $\tau_g$ ) y una recuperación mejorada del hidrógeno. Con estas longitudes significativamente más cortas de los lechos, las caídas de presión total de la aplicación de RCPSA de la presente invención se pueden minimizar a diferenciales de presión del lecho total durante el ciclo de alimentación de 0,5 a 50 psig, preferiblemente menores de 30 psig, a la vez que se minimiza la longitud de los lechos activos hasta normalmente menos de 5 pies de longitud, preferiblemente menos de 2 pies de longitud, y tan corta como menos de 1 pie de longitud.

Los niveles de presión absoluta empleados durante el procedimiento de RCPSA no son críticos. En la práctica, con la condición de que el diferencial de presión entre las etapas de adsorción y desorción sea suficiente para provocar un cambio en la fracción de adsorbato que se carga sobre el adsorbente, proporcionando de ese modo una carga delta eficaz para separar los componentes de la corriente procesados por la unidad de RCPSA. Los niveles de presión de operación absoluta típicos oscilan desde 50 hasta 2500 psia. Sin embargo, se debería observar que las presiones reales utilizadas durante las etapas de alimentación, despresurización, purga y represurización dependen mucho de muchos factores, incluyendo, pero sin limitarse a, la presión y temperatura reales de operación de la corriente global a separar, la composición de la corriente, y el porcentaje de recuperación y pureza deseados de la corriente del producto de RCPSA. El procedimiento de RCPSA no está limitado específicamente a ninguna presión absoluta, y debido a su tamaño compacto es más económico a medida que aumenta que los procedimientos de PSA convencional a las mayores presiones de operación. Las patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.406.523; 6.451.095; 6.488.747; 6.533.846 y 6.565.635, todas las cuales se incorporan aquí como referencia, describen diversos aspectos de la tecnología de RCPSA.

En una realización y un ejemplo, el sistema de adsorción por variación de presión de ciclo rápido tiene un tiempo de ciclo total,  $t_{TOT}$ , para separar un gas de alimentación en un gas de producto (en este caso, una corriente enriquecida en hidrógeno) y un gas de cola (de escape). El método incluye generalmente la etapa de llevar el gas de alimentación que tiene una pureza de hidrógeno %F, en la que F es el porcentaje del gas de alimentación que es el componente débilmente adsorbible (hidrógeno), a un lecho adsorbente que adsorbe selectivamente el gas de cola y hace pasar el gas de producto de hidrógeno fuera del lecho, durante el tiempo  $t_F$ , en el que el gas del producto de hidrógeno tiene una pureza de %P y una velocidad de recuperación de %R. La recuperación %R es la relación de cantidad de hidrógeno retenida en el producto a la cantidad de hidrógeno disponible en la alimentación. Después, el lecho se despresuriza concurrentemente durante un tiempo,  $t_{CO}$ , seguido de la despresurización contracorrientemente del lecho durante un tiempo,  $t_{CN}$ , en el que el desorbato (gas de cola o gas de escape) es liberado del lecho a una presión mayor o igual a 1 psig. El lecho se purga durante un tiempo,  $t_p$ , típicamente con una porción del gas del producto de hidrógeno. Subsiguientemente, el lecho se vuelve a presurizar durante un tiempo,  $t_{RP}$ , típicamente con una porción de gas de producto de hidrógeno o gas de alimentación, en el que el tiempo del ciclo,  $t_{TOT}$ , es igual a la suma de los tiempos de ciclo individuales que comprenden el tiempo de ciclo total, es decir:

$$t_{TOT} = t_F + t_{CO} + t_{CN} + t_p + t_{RP} \quad (3)$$

Esta realización engloba, pero no se limita a, procedimientos de RCPSA de manera que la velocidad de recuperación, %R > 80% para una relación de pureza de producto a pureza de alimentación, %P/%F > 1,1, y/o la velocidad de recuperación, %R > 90% para una relación de pureza de producto a pureza de alimentación, 0 < %P/%F < 1,1. Los resultados que apoyan estos intervalos elevados de recuperación y pureza se pueden encontrar aquí en los Ejemplos 4 a 10. Otras realizaciones incluirán aplicaciones de RCPSA en procedimientos en los que las velocidades de recuperación de hidrógeno son significativamente menores que 80%. Las realizaciones de RCPSA

no están limitadas a exceder ninguna velocidad de recuperación específica o umbrales de pureza, y se pueden aplicar a velocidades de recuperación y/o purezas tan bajas como se deseen o económicamente justificables para una aplicación particular.

5 También se debería observar que está dentro del alcance de esta invención que las etapas  $t_{CO}$ ,  $t_{CN}$ , o  $t_P$  de la ecuación (3) anterior se pueden omitir juntas o en cualquier combinación individual. Sin embargo, se prefiere que se lleven a cabo todas las etapas en la ecuación (3) anterior, o que se omita sólo una de las etapas  $t_{CO}$  o  $t_{CN}$  del ciclo total. Sin embargo, también se pueden añadir etapas adicionales en un ciclo de RCPSA, para ayudar a potenciar la pureza y recuperación de hidrógeno. De este modo, la mejora se podría lograr prácticamente en RCPSA debido a la pequeña porción de adsorbente necesario y debido a la eliminación de un gran número de válvulas estacionarias  
10 utilizadas en aplicaciones de PSA convencional.

En una realización, el gas de cola también se libera preferiblemente a una presión suficientemente elevada, de manera que el gas de cola se pueda alimentar a otro dispositivo sin compresión de gas de cola. Más preferiblemente, la presión del gas de cola es mayor o igual a 60 psig. En una realización muy preferida, la presión del gas de cola es mayor o igual a 80 psig. A mayores presiones, el gas de cola se puede conducir a un colector de combustible.  
15

La práctica de la presente invención puede tener los siguientes beneficios:

- (a) Incrementar la pureza de la corriente o corrientes que contienen hidrógeno disponibles como gas de relleno, o de corrientes que se deben mejorar a una mayor pureza antes de que sean adecuadas como gas de relleno.
- 20 (b) Aumentar la pureza de las corrientes de gas de reciclaje que contienen hidrógeno, dando como resultado un incremento en la pureza del gas de tratamiento de hidrógeno global en el reactor para permitir una mayor severidad del hidrotreamiento o un tratamiento del producto adicional.
- (c) Usar la recuperación de  $H_2$  de gases de purga del hidroprocesamiento, en los que están presentes concentraciones significativas de  $H_2S$  (antes del lavado de gases) o después del lavado de gases  
25 (típicamente  $<100$  vppm de  $H_2S$ ).

En el hidroprocesamiento, la pureza incrementada de  $H_2$  se traduce en mayores presiones parciales de  $H_2$  en el reactor o reactores de hidroprocesamiento. Esto incrementa la cinética de la reacción y disminuye la velocidad de desactivación del catalizador. Los beneficios de mayores presiones parciales de  $H_2$  se pueden aprovechar de muchas maneras, tales como: operando a una menor temperatura del reactor, lo que reduce costes energéticos, disminuye la desactivación catalítica, y prolonga la vida del catalizador; incrementando la velocidad de alimentación unitaria; procesando más materias primas con impurezas de azufre (mayor contenido de azufre); procesando mayores concentraciones de materias primas craqueadas, mejorando el color del producto, particularmente próximo al final del experimento; desembotellando los compresores existentes y/o unidades de gas de tratamiento (mayor scf de  $H_2$  a un flujo total constante, o igual scf de  $H_2$  a un menor flujo total); y otros medios que serán manifiestos para el experto en la técnica.  
30  
35

La mayor recuperación de  $H_2$  también ofrece beneficios potenciales significativos, algunos de los cuales se mantienen según lo siguiente:

- (i) reducir la demanda de  $H_2$  adquirido, fabricado, o de otras fuentes en la refinería;
- 40 (ii) incrementar las velocidades de alimentación de hidroprocesamiento a demandas de gas de relleno (existente) constantes como resultado de la mayor recuperación de hidrógeno;
- (iii) mejorar la pureza de hidrógeno en el hidroprocesamiento para eficiencias de eliminación de heteroátomos aumentadas;
- (iv) eliminar una porción del  $H_2$  del gas de combustible de refinería, que es perjudicial para el gas de combustible debido al bajo valor de BTU del hidrógeno que puede presentar limitaciones y dificultades de la capacidad de combustión para algunos quemadores de hornos;  
45
- (v) otros beneficios que serán manifiestos para aquel con conocimiento en la técnica.

Los siguientes ejemplos se presentan solamente con fines ilustrativos, y no se deben citar como limitantes de ningún modo.

## EJEMPLOS

### 50 Ejemplo 1

Este ejemplo describe la operación convencional de unidades del procedimiento de refinería sin los beneficios de la invención. Un primer tratador de destilados del procedimiento que opera a 35 barg es alimentado con una mezcla de

combustible de destilados procedente de diferentes unidades de procesamiento aguas arriba, tales como columnas de destilación de vacío o unidades de tratamiento catalítico selectivas, a una velocidad típica de 160 m<sup>3</sup>/h.

5 Un segundo tratador del destilado del procedimiento (por ejemplo, gasóleo) que opera a 20 barg se alimentó con una mezcla de aceite procedente de unidades de procesamiento aguas arriba diferentes tales como columnas de destilación atmosféricas o craqueadores catalíticos fluidos, a una velocidad típica de 200 m<sup>3</sup>/h. La segunda unidad se puede operar conjuntamente con la primera en diferentes modos convencionales, diseñándose cada modo para obtener productos de destilado que satisfacen las especificaciones de azufre. Por ejemplo, el primer tratador produce un producto con 50 ppm de azufre, mientras que el segundo tratador puede obtener un producto con 2000 ppm de azufre. Cuando la operación de la unidad convencional se pone en práctica mediante el primer modo, el consumo de hidrógeno en la segunda unidad es 2400 Nm<sup>3</sup>/h con una velocidad de gas de tratamiento de 14 Nm<sup>3</sup>/h y el azufre del producto es 1250 ppm. Los valores correspondientes para la primera unidad son un consumo de hidrógeno de 3500 Nm<sup>3</sup>/h, una velocidad de gas de tratamiento de 27 Nm<sup>3</sup>/h, y un azufre de producto de 44 ppm. Estos valores representan un ejemplo sin los beneficios de usar RCPSA en las configuraciones del procedimiento.

### Ejemplo 2

15 Este ejemplo ilustra una primera realización de la invención como se muestra en la Figura 2 aquí, en la que la unidad de RCPSA se coloca en la salida del segundo lavador de ácidos. En este modo de operación de la invención, el consumo de hidrógeno en la segunda unidad de refinería es 3500 Nm<sup>3</sup>/h, con una velocidad de gas de tratamiento de 14 Nm<sup>3</sup>/h y un azufre de producto de 1100 ppm. Los valores correspondientes para la primera unidad en este modo de operación son un consumo de hidrógeno de 3900 Nm<sup>3</sup>/h, una velocidad de gas de tratamiento de 27 Nm<sup>3</sup>/h y un azufre de producto de 27 ppm (frente a 44 ppm en el Ejemplo 1). A partir de este ejemplo se puede observar que el modo de operación descrito por la Figura 2 permite incrementos significativos en el consumo de hidrógeno tanto en el primer como en el segundo tratador, y niveles reducidos adicionales de azufre en ambos productos de los tratadores, cuando se compara con la operación convencional descrita en el Ejemplo 1 anterior. Por lo tanto, es posible procesar más alimentación y tener un producto destilado con menor cantidad de azufre.

### Ejemplo 3

25 Este ejemplo ilustra una segunda realización de la invención, en la que una unidad de PSA de ciclo rápido se coloca en la configuración de las unidades del Ejemplo 1, como se muestra en la Figura 1 aquí. Al hacerlo, la pureza del gas de tratamiento aumenta en el segundo tratador, y consiguientemente el consumo de hidrógeno en el segundo tratador aumenta en 1500 Nm<sup>3</sup>/h hasta 3900 Nm<sup>3</sup>/h. Adicionalmente en la segunda unidad en este modo de la invención, la velocidad del gas de tratamiento es 9 Nm<sup>3</sup>/h y el azufre del producto es de 1250 ppm. Los valores correspondientes para la primera unidad en esta realización de la invención son un consumo de hidrógeno de 3500 Nm<sup>3</sup>/h, una velocidad de gas de tratamiento de 27 Nm<sup>3</sup>/h y un azufre de producto de 35 ppm. Se observará a partir del Ejemplo 2 que el modo de operación descrito por la Figura 1 permite un incremento del consumo de hidrógeno en casi 50% y el contenido reducido de azufre (35 ppm frente a 44 ppm). Inesperadamente, este ejemplo ilustra tanta reducción de azufre como en el ejemplo 2, debido a que algunos de los compuestos aromáticos son saturados, lo que no deja hidrógeno adicional para una desulfuración profunda.

### Ejemplo 4

40 En este ejemplo, la corriente de refinería está a 480 psig con un gas de cola a 65 psig, con lo que la variación de presión es 6,18. La composición de la alimentación y las presiones son típicas de unidades de procesamiento de refinería tales como las encontradas en aplicaciones de hidroprocesamiento o hidrotratamiento. En este ejemplo se describen hidrocarburos típicos mediante su número de carbonos, es decir, C<sub>1</sub> = metano, C<sub>2</sub> = etano, etc. La RCPSA es capaz de producir hidrógeno a > 99% de pureza y > 81% de recuperación a lo largo de un intervalo de caudales. Las Tablas 1a y 1b muestran los resultados de la simulación por ordenador de la RCPSA y los porcentajes de entrada y salida de los diferentes componentes para este ejemplo. Las Tablas 1a y 1b también muestran cómo disminuye la pureza del hidrógeno a medida que aumenta la recuperación, de 89,7% a 91,7% para una corriente 6 MMSCFD a 480 psig y un gas de cola a 65psig.



## ES 2 382 956 T3

pureza de hidrógeno de 99%. De hecho, esto demuestra que al aumentar el tiempo del ciclo de purga,  $t_P$ , mediante la duración eliminada de la etapa de despresurización en contracorriente,  $t_{CN}$ , esa recuperación del hidrógeno se puede incrementar hasta un nivel de 88%.

### Tablas 2a y 2b

- 5 Efecto de las duraciones de las etapas sobre la pureza y recuperación de H<sub>2</sub> a partir de una RCPSA (67 ft<sup>3</sup>). Las mismas condiciones como la Tabla 1. La alimentación está a 480 psig, 122 grados F y el gas de cola a 65 psig. El caudal de la alimentación es alrededor de 6 MMSCFD.

#### Tabla 2a

- 10 Con depresión en contracorriente, presión del intermedio = 105 psig.

Pureza	Recuperación	$t_F$	$t_{CO}$	$t_{CN}$	$t_P$	$t_{RP}$
%	%	S	S	s	S	s
98,2	84,3	1	0,283	0,05	0,167	0,5
98,3	85	1	0,166	0,167	0,167	0,5
99,9	80	1	0,083	0,25	0,167	0,5

#### Tabla 2b

Sin depresión en contracorriente

Pureza	Recuperación	$t_F$	$t_{CO}$	$t_{CN}$	$t_P$	$t_{RP}$
%	%	s	S	s	s	S
97,8	91,7	1	0,333	0	0,167	0,5
98,7	90	1	0,166	0	0,334	0,5
99	88	1	0,083	0	0,417	0,5

### 15 **Ejemplo 6**

- Este ejemplo muestra una corriente de refinería de 10 MMSCFD que contiene una vez más componentes típicos, como se muestra en la columna de alimentación de la Tabla 3 (por ejemplo, la composición de alimentación contiene 74% de H<sub>2</sub>). La corriente está a 480 psig con un gas de cola de RCPSA a 65 psig, con lo que la variación de presión absoluta es 6,18. Una vez más, la RCPSA de la presente invención es capaz de producir hidrógeno a > 99% de pureza y >85% de recuperación a partir de estas composiciones de alimentación. Las Tablas 3a y 3b muestran los resultados de este ejemplo.

### Tablas 3a y 3b

- 25 Composición (% en moles) de entrada y salida a partir de RCPSA (53 ft<sup>3</sup>) en la purificación de H<sub>2</sub>. La alimentación está a 480 psig, 101 grados F, y el gas de cola a 65 psig. El caudal de la alimentación es alrededor de 10 MMSCFD.

## ES 2 382 956 T3

Tabla 3a - Mayor pureza

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,583$ ,  $t_{CO} = 0,083$ ,  $t_{CN} = 0$ ,  $t_P = 0,25$ ,  $t_{RP} = 0,25$

H2 a 99,98% de pureza y 86% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	74,0	99,98	29,8
C1	14,3	0,02	37,6
C2	5,2	0,00	13,8
C3	2,6	0,00	7,4
C4+	3,9	0,00	11,0
H2O	2000 vppm	0,3 vppm	5387 vppm
TOTAL (MMSCFD)	10,220	6,514	3,705
	480 psig	470 psig	65 psig

5

Tabla 3b - Menor pureza

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,5$ ,  $t_{CO} = 0,167$ ,  $t_{CN} = 0$ ,  $t_P = 0,083$ ,  $t_{RP} = 0,25$

H2 a 93% de pureza y 89% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	74,0	93,12	29,3
C1	14,3	6,34	31,0
C2	5,2	0,50	16,6
C3	2,6	0,02	8,9
C4+	3,9	0,00	13,4
H2O	2000 vppm	142 vppm	6501 vppm
TOTAL (MMSCFD)	10,220	7,240	2,977
	480 psig	470 psig	65 psig

10

En ambos casos mostrados en las Tablas 3a y 3b anteriores, aunque la presión del gas de cola es elevada a 65 psig, la presente invención demuestra que se puede obtener una elevada pureza (99%) si la etapa de purga,  $t_P$ , se aumenta suficientemente.

15

Las Tablas 2a, 2b y 3a muestran que para ambas condiciones de caudales 6 MMSCFD y 10 MMSCFD, con la RCPSA se puede lograr un hidrógeno de pureza muy elevada a -99% y > 85% de recuperación. En ambos casos, el gas de cola está a 65 psig. Tales purezas elevadas y recuperaciones elevadas de gas de producto logradas usando la RCPSA con todo el escape producido a presión elevada no habían sido descubiertas antes, y son un rasgo clave de la presente invención.

20

La Tabla 3c muestra los resultados para una RCPSA (volumen = 49 pies cúbicos) que suministra H<sub>2</sub> de elevada pureza (> 99%) a una recuperación elevada para la misma corriente de refinera explicada en las Tablas 3a y 3b. Como se compara con la Tabla 3a, la Tabla 3c muestra que se pueden lograr velocidades de recuperación y pureza similares disminuyendo simultáneamente la duración del ciclo de alimentación,  $t_F$ , y el ciclo de purga,  $t_P$ .

Tabla 3c

Efecto de las duraciones de las etapas sobre la pureza y recuperación de H<sub>2</sub> a partir de una RCPSA (49 ft<sup>3</sup>). La alimentación está a 480 psig, 101 grados F y el gas de cola a 65 psig. El caudal de la alimentación es alrededor de 10 MMSCFD.

5

Sin depresión en contracorriente

Pureza	Recuperación	t <sub>F</sub>	t <sub>CO</sub>	t <sub>CN</sub>	t <sub>P</sub>	t <sub>RP</sub>
%	%	S	S	S	s	S
95,6	87,7	0,5	0,167	0	0,083	0,25
97,6	86	0,5	0,117	0	0,133	0,25
99,7	85,9	0,5	0,083	0	0,167	0,25

**Ejemplo 7**

10

15

20

En este ejemplo, la Tabla 4 ilustra adicionalmente el comportamiento de las RCPSA operadas según la invención que se describe aquí. En este ejemplo, la alimentación es una corriente de refinería típica, y está a una presión de 300 psig. La RCPSA de la presente invención es capaz de producir producto de hidrógeno 99% puro a una recuperación de 83,6% cuando todo el gas de cola se deja salir a 40 psig. En este caso, el gas de cola se puede enviar a un tambor de ignición u otro separador u otro equipo de refinería aguas abajo sin el requisito de compresión. Otro aspecto importante de esta invención es que la RCPSA también elimina CO hasta < 2 vppm, lo que es extremadamente deseable para unidades de refinería que usan la corriente de producto enriquecida en hidrógeno. Los menores niveles de CO aseguran que los catalizadores en las unidades aguas abajo operan sin deterioro en la actividad a lo largo de longitudes prolongadas. La PSA convencional no puede cumplir esta especificación de CO y simultáneamente también cumplir la condición de dejar salir todo el gas de cola a la mayor presión, tal como a la presión del colector de combustible típica o a la presión elevada de otro equipo que procesa tal gas de escape de RCPSA. Puesto que todo el gas de cola está disponible a 40 psig o mayor, no se necesita compresión adicional para integrar la RCPSA con el equipo de refinería.

Tabla 4

Composición (% en moles) de entrada y salida a partir de RCPSA (4 ft<sup>3</sup>) en la eliminación de monóxido de carbono e hidrocarburo a partir de hidrógeno. La alimentación está a 300 psig, 101 grados F, y el caudal de la alimentación es alrededor de 0,97 MMSCFD.

25

Los tiempos de las etapas, en segundos, son t<sub>F</sub> = 0,5, t<sub>CO</sub> = 0,1, t<sub>CN</sub> = 0, t<sub>P</sub> = 0,033, t<sub>P</sub> = 0,066

H<sub>2</sub> a 99,99% de pureza y 88% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	89,2	99,98	48,8
C1	3,3	0,01	13,9
C2	2,8	0,01	13,9
C3	2,0	0,00	10,2
C4+	2,6	0,00	13,2
CO	50	1,1	198,4
TOTAL	0,971	0,760	0,211
	300 psig	290 psig	40 psig

**Ejemplo 8**

30

Las Tablas 5a y 5b comparan el comportamiento de las RCPSA operadas según la invención que se describe aquí. La corriente que se purifica tiene un menor contenido de H<sub>2</sub> en la alimentación (51% en moles), y es una corriente de

refinería/petroquímica típica. En ambos casos (que corresponden a las Tablas 5a y 5b), se aplica una etapa de despresurización en contracorriente después de la etapa a favor de la corriente. Según la invención, la Tabla 5a muestra que es posible una recuperación elevada de H<sub>2</sub> (81%) incluso cuando todo el gas de cola se libera a 65 psig o más. Por el contrario, la RCPSA en la que está disponible algo de gas de cola tan bajo como 5 psia, pierde hidrógeno en la despresurización en contracorriente, de manera que la recuperación de H<sub>2</sub> cae hasta 56%. Además, la mayor presión de la corriente en la Tabla 5a indica que no se necesita ninguna compresión del gas de cola.

Tablas 5a y 5b

Efecto de la presión del gas de cola sobre la recuperación. Ejemplo de RCPSA aplicada a una alimentación con concentración de H<sub>2</sub> (51,3 % en moles). Composición (% en moles) de entrada y salida a partir de RCPSA (31 ft<sup>3</sup>) en la purificación de H<sub>2</sub>. La alimentación está a 273 psig, 122 grados F, y el caudal de la alimentación es alrededor de 5,1 MMSCFD.

Tabla 5a

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,5$ ,  $t_{CO} = 0,083$ ,  $t_{CN} = 0,033$ ,  $t_P = 0,25$ ,  $t_{RP} = 0,133$

[A] Gas de cola disponible de 65-83 psig. H<sub>2</sub> a 99,7% de pureza y 81% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	51,3	99,71	20,1
C1	38,0	0,29	61,0
C2	4,8	0,00	8,0
C3	2,2	0,00	3,8
C4+	3,7	0,00	6,4
H2O	4000 vppm	0,7 vppm	6643 vppm
TOTAL (MMSCFD)	5,142	2,141	3,001
	273 psig	263 psig	65-83 psig

15

Tabla 5b

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,667$ ,  $t_{CO} = 0,167$ ,  $t_{CN} = 0,083$ ,  $t_P = 0,083$ ,  $t_{RP} = 0,33$

[B] Gas de cola disponible de 5-65 psig, H<sub>2</sub> a 99,9% de pureza y 56% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	51,3	99,99	34,2
C1	38,0	0,01	48,8
C2	4,8	0,00	6,9
C3	2,2	0,00	3,4
C4+	3,7	0,00	6,2
H2O	4000 vppm	0,0 vppm	5630 vppm
TOTAL (MMSCFD)	5,142	1,490	3,651
	273 psig	263 psig	5-65 psig

**Ejemplo 9**

En este ejemplo, las Tablas 6a y 6b comparan el comportamiento de las RCPSA operadas según la invención que se describe aquí. En estos casos, la presión de alimentación es 800 psig, y el gas de cola se escapa a 65 psig o a 100 psig. La composición refleja impurezas típicas tales como H<sub>2</sub>S, que puede estar presente en tales aplicaciones

de refinería. Como se puede observar, se observa una recuperación elevada (> 80%) en ambos casos con la pureza elevada > 99%. En ambos de estos casos, sólo se usa una despresurización a favor de la corriente, y el efluente durante esta etapa se envía a otros lechos en el ciclo. El gas de cola sólo emana durante la etapa de purga en contracorriente. La Tabla 6c muestra el caso para una RCPSA operada cuando algo del gas de cola es también evacuado en una etapa de despresurización en contracorriente tras una despresurización a favor de la corriente. El efluente de la despresurización a favor de la corriente es de pureza y presión suficientes para ser capaz de devolverlo a uno de los otros lechos en la configuración de vasija de RCPSA que es parte de esta invención. El gas de cola, es decir, el gas de escape, sólo emana durante las etapas de despresurización en contracorriente y de purga en contracorriente.

En todos los casos, toda la cantidad de gas de cola está disponible a presión elevada, lo que permite la integración con otro procedimiento de refinería de alta presión. Esto elimina la necesidad de cualquier forma de compresión requerida, a la vez que produce un gas de pureza elevada con recuperaciones elevadas. Según las reivindicaciones amplias de esta invención, estos casos sólo se han de considerar como ejemplos ilustrativos y no limitantes para la localización de refinería, petroquímica o de procesamiento, o incluso para la naturaleza de las moléculas particulares a separar.

Tablas 6a, 6b y 6c

Ejemplo de RCPSA aplicada a una alimentación de alta presión. Composición (% en moles) de entrada y salida a partir de RCPSA (18 ft<sup>3</sup>) en la purificación de H<sub>2</sub>. La alimentación está a 800 psig, 122 grados F, y el caudal de la alimentación es alrededor de 10,1 MMSCFD.

Tabla 6a

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,91$ ,  $t_{CO} = 0,25$ ,  $t_{CN} = 0$ ,  $t_P = 0,33$ ,  $t_{RP} = 0,33$

[A] Gas de cola a 65 psig, H<sub>2</sub> a 99,9% de pureza y 87% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	74,0	99,99	29,5
C1	14,3	0,01	37,6
C2	5,2	0,00	14,0
C3	2,6	0,00	7,4
C4+	3,9	0,00	10,9
H2O	20 vppm	0	55 vppm
<b>TOTAL (MMSCFD)</b>	<b>10,187</b>	<b>6,524</b>	<b>3,663</b>
	800 psig	790 psig	65 psig

Tabla 6b

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,91$ ,  $t_{CO} = 0,25$ ,  $t_{CN} = 0$ ,  $t_P = 0,33$ ,  $t_{RP} = 0,33$

[B] Gas de cola a 100 psig, H<sub>2</sub> a 99,93% de pureza y 80,3% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	74,0	99,93	38,1
C1	14,3	0,07	32,8
C2	5,2	0,00	12,5
C3	2,6	0,00	6,5
C4+	3,9	0,00	9,6
H2S	20 vppm	0 vppm	49 vppm
<b>TOTAL (MMSCFD)</b>	<b>10,187</b>	<b>6,062</b>	<b>4,125</b>
	800 psig	790 psig	100 psig

## ES 2 382 956 T3

Tabla 6c

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,91$ ,  $t_{CO} = 0,083$ ,  $t_{CN} = 0,25$ ,  $t_P = 0,167$ ,  $t_{RP} = 0,41$

[C] Gas de cola a 65-100 psig, H<sub>2</sub> a 99,8% de pureza y 84% de recuperación

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	74,0	99,95	28,9
C1	14,3	0,05	39,0
C2	5,2	0,00	13,7
C3	2,6	0,00	7,2
C4+	3,9	0,00	10,6
H2S	20 vppm	0,01 vppm	53 vppm
<b>TOTAL (MMSCFD)</b>	<b>10,187</b>	<b>6,373</b>	<b>3,814</b>
	800 psig	790 psig	65-100 psig

### 5 Ejemplo 10

Las Tablas 7a, 7b, y 7c comparan el comportamiento de las RCPSA operadas según la invención que se describe aquí. La corriente que se purifica tiene un mayor contenido de H<sub>2</sub> en la alimentación (85% en moles), y es una corriente de refinería/petroquímica típica. En estos ejemplos, el incremento de pureza en el producto está por debajo del 10% (es decir P/F <1,1). Bajo estas restricciones, el método de la presente invención es capaz de producir hidrógeno a > 90% de recuperación sin la necesidad de la compresión del gas de cola.

Tablas 7a, 7b y 7c

Ejemplo de RCPSA aplicada a una alimentación con concentración de H<sub>2</sub> (85 % en moles). Composición (% en moles) de entrada y salida a partir de RCPSA (6,1 ft<sup>3</sup>). La alimentación está a 480 psig, 135 grados F, y el caudal de la alimentación es alrededor de 6 MMSCFD.

Tabla 7a

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 0,5$ ,  $t_{CO} = 0,33$ ,  $t_{CN} = 0,167$ ,  $t_P = 0,167$ ,  $t_{RP} = 1,83$

recuperación = 85%

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	85,0	92,40	57,9
C1	8,0	4,56	17,9
C2	4,0	1,79	13,1
C3	3,0	1,16	10,4
C4+	0,0	0,00	0,0
H2O	2000	866,5	6915
<b>TOTAL (MMSCFD)</b>	<b>6,100</b>	<b>4,780</b>	<b>1,320</b>
	480 psig	470 psig	65 psig

# ES 2 382 956 T3

Tabla 7b

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 1$ ,  $t_{CO} = 0,333$ ,  $t_{CN} = 0,167$ ,  $t_P = 0,083$ ,  $t_{RP} = 0,417$   
 recuperación = 90 %

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	85,0	90,90	58,2
C1	8,0	5,47	18,1
C2	4,0	2,23	12,9
C3	3,0	1,29	10,1
C4+	0,0	0,00	0,0
H2O	2000	1070,5	6823
<b>TOTAL (MMSCFD)</b>	<b>6,120</b>	<b>5,150</b>	<b>0,969</b>
	480 psig	470 psig	65 psig

5

Tabla 7c

Los tiempos de las etapas, en segundos, son  $t_F = 2$ ,  $t_{CO} = 0,667$ ,  $t_{CN} = 0,333$ ,  $t_P = 0,167$ ,  $t_{RP} = 0,833$   
 recuperación = 90 %

	ALIMENTACIÓN	PRODUCTO	GAS DE COLA
H2	85,0	90,19	55,2
C1	8,0	6,21	18,8
C2	4,0	2,32	13,9
C3	3,0	1,17	11,3
C4+	0,0	0,00	0,0
H2O	2000	1103,5	7447
<b>TOTAL (MMSCFD)</b>	<b>6,138</b>	<b>5,208</b>	<b>0,93</b>
	480 psig	470 psig	65 psig

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para hidrotrotar una alimentación del intervalo de ebullición de los destilados que contiene un heteroátomo, procedimiento el cual comprende:

- 5 a) poner en contacto dicha alimentación del intervalo de ebullición de los destilados en una primera zona de hidrotrotamiento en presencia de hidrógeno, con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrotrotamiento en condiciones de hidrotrotamiento para dar como resultado un producto en una primera fase líquida que tiene una cantidad reducida de azufre, y una primera fase de vapor, fase de vapor la cual contiene hidrógeno, hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno y amoníaco;
- b) separar la primera fase líquida y la primera fase de vapor;
- 10 c) eliminar el sulfuro de hidrógeno y el amoníaco de dicha primera fase de vapor con una disolución de lavado básica a fin de formar una primera fase de vapor lavada;
- d) eliminar los hidrocarburos ligeros de dicha primera fase de vapor lavada, aumentando de ese modo su concentración de hidrógeno, en una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido que contiene una pluralidad de lechos adsorbentes y que tiene un tiempo de ciclo total menor de 30 segundos y una caída de presión en cada lecho adsorbente mayor de 0,42 mm de agua por mm de longitud del lecho (5 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho);
- 15 e) alimentar al menos una porción de la primera fase de vapor lavada que tiene una concentración incrementada de hidrógeno a una segunda zona de hidrotrotamiento;
- f) poner en contacto dicho producto de la primera fase líquida en una segunda zona de hidrotrotamiento en presencia de hidrógeno, al menos una porción del cual se obtiene de la primera fase de vapor lavada de la etapa d) anterior, con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrotrotamiento en condiciones de hidrotrotamiento para dar como resultado un producto de una segunda fase líquida que tiene una cantidad reducida de azufre, y un producto de una segunda fase de vapor, producto de una segunda fase de vapor el cual contiene hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno;
- 20 g) separar el producto de la segunda fase líquida de la segunda fase de vapor;
- h) eliminar el sulfuro de hidrógeno de dicha segunda fase de vapor con una disolución de lavado básica a fin de formar una segunda fase de vapor lavada;
- 25 i) alimentar una porción del producto de la segunda fase de vapor lavada a dicha primera zona de hidrotrotamiento.

30 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la alimentación se selecciona del grupo que consiste en líquidos de Fischer-Tropsch; gasóleos atmosféricos; corrientes laterales de columnas de destilación atmosféricas tales como diésel, diésel ligero, y diésel pesado; gasóleos de vacío; residuos de vacío y atmosféricos desasfaltados, aceites residuales levemente craqueados; destilados de coquizador; destilados de destilación directa; aceites desasfaltados con disolventes; aceites derivados de la pirolisis; aceites sintéticos de punto de ebullición elevado; aceites de ciclo y destilados de craqueador catalítico.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el catalizador de hidrotrotamiento contiene uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, volframio, alúmina, una zeolita, sílice, sílice-alúmina y tamiz molecular.

40 4. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el tiempo de ciclo total de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor de 15 segundos.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el tiempo del ciclo total es menor de 10 segundos, y la caída de presión de cada lecho adsorbente es mayor de 0,83 mm de agua por mm de longitud de lecho (10 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el tiempo de ciclo total es menor de 5 segundos.

45 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la caída de presión es mayor de 1,67 mm de agua por mm de longitud de lecho (20 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tiempo de ciclo de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor de 10 segundos, y la caída de presión en cada lecho adsorbente es mayor de 0,83 mm de agua por mm de longitud de lecho (10 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

50 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el tiempo de ciclo es menor de 5 segundos, y la caída de presión es mayor de 1,67 mm de agua por mm de longitud de lecho (20 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se introduce un gas de relleno que contiene hidrógeno en dicha primera zona de hidrot ratamiento, gas de relleno que contiene hidrógeno el cual contiene hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que, antes de que se introduzca dicho gas de relleno que contiene hidrógeno en dicha primera zona de hidrot ratamiento, se le eliminan los hidrocarburos ligeros en una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido que contiene una pluralidad de lechos adsorbentes y que tiene un tiempo de ciclo total menor de 30 segundos y una caída de presión en cada lecho adsorbente mayor de 0,42 mm de agua por mm de longitud de lecho (5 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el tiempo de ciclo total de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor de 10 segundos y la caída de presión en cada lecho adsorbente es mayor de 0,42 mm de agua por mm de longitud de lecho (10 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el tiempo de ciclo total es menor de 5 segundos.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la caída de presión es mayor de 1,67 mm de agua por mm de longitud de lecho (20 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

15. Un procedimiento para hidrot ratar una alimentación del intervalo de ebullición de los destilados, procedimiento el cual comprende:

a) poner en contacto dicha alimentación del intervalo de ebullición de los destilados en una primera zona de hidrot ratamiento y ponerla en contacto, en presencia de hidrógeno, con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrot ratamiento en condiciones de hidrot ratamiento para dar como resultado una primera fase líquida que tiene una cantidad reducida de azufre, y una primera fase de vapor, producto de la fase de vapor el cual comprende hidrógeno, hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno y amoníaco;

b) separar la primera fase líquida y la primera fase de vapor;

c) eliminar el sulfuro de hidrógeno de dicha primera fase de vapor con una disolución de lavado básica a fin de formar una primera fase de vapor lavada;

d) alimentar al menos una porción de la primera fase de vapor lavada a una segunda zona de hidrot ratamiento;

e) poner en contacto dicha primera fase líquida en una segunda zona de hidrot ratamiento y ponerla en contacto, en presencia de hidrógeno, al menos una porción del cual se obtiene de la primera fase de vapor lavada de la etapa d) anterior, con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrot ratamiento en condiciones de hidrot ratamiento para dar como resultado una segunda fase líquida que tiene una cantidad reducida de azufre, y un producto de una segunda fase de vapor, producto de la fase de vapor el cual contiene hidrocarburos ligeros, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno;

f) separar la segunda fase líquida de la segunda fase de vapor;

g) eliminar sulfuro de hidrógeno de dicha segunda fase de vapor con una disolución de lavado básica a fin de formar una segunda fase de vapor lavada;

h) eliminar los hidrocarburos ligeros de dicha segunda fase de vapor lavada, incrementando de ese modo su concentración de hidrógeno, en una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido que contiene una pluralidad de lechos adsorbentes y que tiene un tiempo de ciclo total menor de 30 segundos y una caída de presión en cada lecho adsorbente mayor de 0,42 mm de agua por mm de longitud de lecho (5 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho);

i) alimentar al menos una porción de la segunda fase de vapor lavada que tiene una concentración incrementada de hidrógeno a dicha primera zona de hidrot ratamiento.

16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la corriente de alimentación se selecciona del grupo que consiste en líquidos de Fischer-Tropsch; gasóleos atmosféricos; corrientes laterales de columnas de destilación atmosféricas tales como diésel, diésel ligero, y diésel pesado; gasóleos de vacío; residuos de vacío y atmosféricos desasfaltados, aceites residuales levemente craqueados; destilados de coquizador; destilados de destilación directa; aceites desasfaltados con disolventes; aceites derivados de la pirolisis; aceites sintéticos de punto de ebullición elevado; aceites de ciclo y destilados de craqueador catalítico.

17. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el tiempo de ciclo total de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor de 15 segundos.

18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el tiempo de ciclo total es menor de 10 segundos y la caída de presión de cada lecho adsorbente es mayor de 0,83 mm de agua por mm de longitud de lecho (10 pulgadas de agua

por pie de longitud de lecho).

19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el tiempo de ciclo total es menor de 5 segundos.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que la caída de presión es mayor de 1,67 mm de agua por mm de longitud de lecho (20 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

5 21. El procedimiento de la reivindicación 16, en el que el tiempo de ciclo de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor de 10 segundos, y la caída de presión en cada lecho adsorbente es mayor de 0,83 mm de agua por mm de longitud de lecho (10 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

10 22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que el tiempo de ciclo es menor de 5 segundos, y la caída de presión es mayor de 1,67 mm de agua por mm de longitud de lecho (20 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

23. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que se introduce un gas de relleno que contiene hidrógeno en dicha segunda zona de hidrot ratamiento, gas de relleno que contiene hidrógeno el cual contiene hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

15 24. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que, antes de que se introduzca dicho gas de relleno que contiene hidrógeno en dicha primera zona de hidrot ratamiento, se le eliminan los hidrocarburos ligeros en una unidad de adsorción por variación de presión de ciclo rápido que contiene una pluralidad de lechos adsorbentes y que tiene un tiempo de ciclo total menor de 30 segundos y una caída de presión en cada lecho adsorbente mayor de 0,42 mm de agua por mm de longitud de lecho (5 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

20 25. El procedimiento de la reivindicación 24, en el que el tiempo de ciclo total de la adsorción por variación de presión de ciclo rápido es menor de 10 segundos y la caída de presión en cada lecho adsorbente es mayor de 0,83 mm de agua por mm de longitud de lecho (10 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

26. El procedimiento de la reivindicación 25, en el que el tiempo de ciclo total es menor de 5 segundos.

27. El procedimiento de la reivindicación 26, en el que la caída de presión es mayor de 1,67 mm de agua por mm de longitud de lecho (20 pulgadas de agua por pie de longitud de lecho).

FIGURA 1

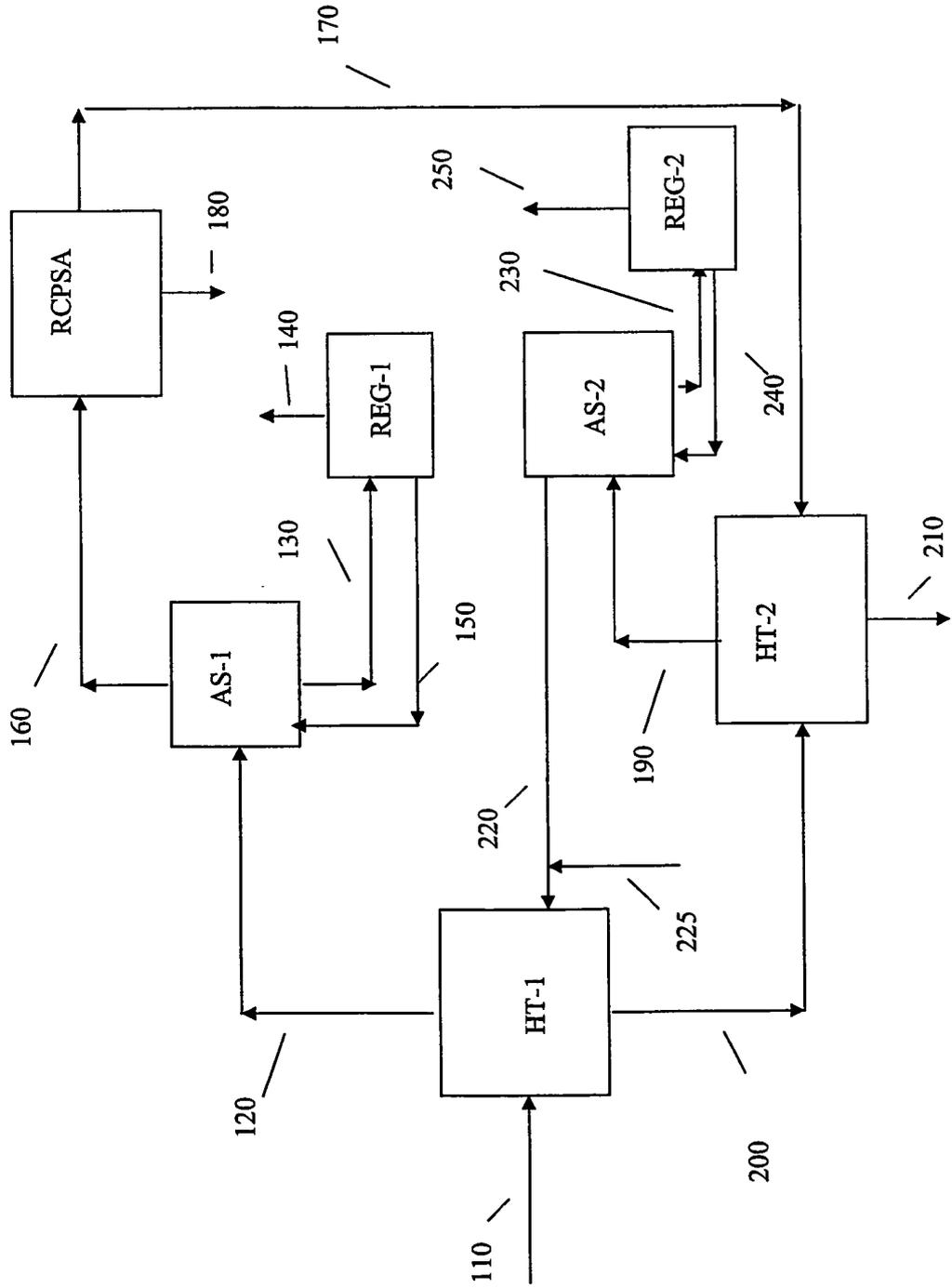


FIGURA 2

