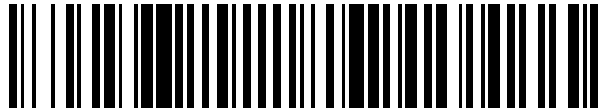


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 043**

51 Int. Cl.:

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2000 E 00979181 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 1238042**

54 Título: **Desulfuración profunda de nafta en dos etapas con formación reducida de mercaptanos**

30 Prioridad:

24.11.1999 US 448961

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

26.04.2013

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. Box 900
ANNANDALE, NEW JERSEY 08801, US**

72 Inventor/es:

**MCKNIGHT, CRAIG, A.;
HALBERT, THOMAS, RISHER;
GREELEY, JOHN, PETER;
BRIGNAC, GARLAND, BARRY;
DEMMIN, RICHARD, ALAN;
WINTER, WILLIAM, EDWARD, JR. y
COOK, BRUCE, RANDALL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 402 043 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

Desulfuración profunda de nafta en dos etapas con formación reducida de mercaptanos

ANTECEDENTES DE LA DESCRIPCIÓN**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 La invención se refiere a un procedimiento de desulfuración de nafta en dos etapas con formación reducida de mercaptanos. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de hidrodesulfuración de nafta en fase de vapor en dos etapas con eliminación de H₂S entre etapas, en el que la temperatura y la velocidad espacial de la segunda etapa son mayores que la primera eliminación selectiva profunda de azufre con pérdida de olefinas y formación de mercaptanos reducidas.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los requisitos futuros de azufre para gasolina de motores están siendo regulados a través de la legislación para reducir cada vez más los niveles, debido a consideraciones medioambientales. Los requisitos de azufre del orden de menos de 150 wppm de azufre total están probablemente en el plazo cercano, con valores posibles no mayores que 30 wppm de azufre total en el futuro no muy distante. Tales requisitos de azufre no tienen precedente, y requerirán la producción de un lote de mezcla con bajo contenido del azufre para el conjunto de gasolinas de motores. Las fuentes principales de azufre en el conjunto de gasolinas de motores son los lotes de mezcla derivados de naftas de FCC, cuyo contenido de azufre cae en el intervalo de 100-7000 wppm, dependiendo de la calidad del crudo y de la operación de FCC. La hidrodesulfuración en lecho fijo convencional puede reducir el nivel de azufre de las naftas de FCC hasta niveles muy bajos, pero las condiciones extremas de temperatura, presión y relación de gas de tratamiento dan como resultado una pérdida significativa de octanaje, debido a una pérdida amplia de olefinas por saturación. Se han desarrollado procedimientos selectivos de hidrodesulfuración en una y en dos etapas para evitar la saturación masiva de olefinas y la pérdida de octanaje. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.149.965; 4.243.519; 5.525.211; 5.423.975, y 5.906.730. Sin embargo, algunos de estos procedimientos, incluyendo procedimientos en dos etapas, no son adecuados para uso con niveles elevados (por ejemplo, > 1000 wppm) de azufre de alimentación. Además, en estos y en otros procedimientos, en el reactor de hidrodesulfuración, el H₂S liberado reacciona con las olefinas retenidas, para formar compuestos azufrados de mercaptanos. Estos mercaptanos se forman como consecuencia del H₂S formado durante el procedimiento de hidrodesulfuración, y son conocidos como mercaptanos de reversión. La cantidad de estos mercaptanos formados durante el procedimiento supera típicamente los requisitos futuros de combustibles para el azufre mercaptánico, y, en algunos casos, el azufre total. En consecuencia, se necesita un procedimiento selectivo de desulfuración de nafta para reducir el nivel de azufre total, particularmente para alimentaciones de nafta con un contenido elevado de azufre, con reversión mínima de mercaptanos, a la vez que retiene un nivel elevado de olefinas de alimentación.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

35 La presente invención proporciona un procedimiento de hidrodesulfuración de nafta en fase de vapor en dos etapas que comprende (i) hacer pasar una alimentación de nafta que contiene azufre y olefina e hidrógeno a una primera etapa de reacción en vapor en la que dicha alimentación reacciona con dicho hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración, para eliminar la mayoría de dicho azufre de dicha alimentación para producir un efluente que comprende una mezcla de nafta con un contenido reducido de azufre y H₂S, (ii) separar dicha nafta con un contenido reducido de azufre y H₂S, (iii) hacer pasar hidrógeno y dicha nafta con un contenido reducido de azufre a una segunda etapa de reacción en vapor, en la que la temperatura de la reacción es al menos 27,78°C (50°F) mayor que en dicha primera etapa, y el porcentaje de desulfuración es mayor que aquel en dicha primera etapa, en el que dicha primera nafta con contenido reducido de azufre reacciona con dicho hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración, para eliminar la mayoría del azufre restante en dicha nafta para formar un efluente que comprende una mezcla de H₂S y un producto de nafta desulfurado que contiene H₂S, (iv) eliminar dicho H₂S de dicha nafta líquida de la segunda etapa para formar un líquido de producto de nafta desulfurado que tiene al menos 40% en volumen de la olefina en la alimentación, y (v) eliminar dicho H₂S de dicho líquido de producto de nafta desulfurado.

La temperatura de reacción de la segunda etapa es al menos 27,78°C (50°F) mayor que aquella en la primera etapa. Ambas etapas de reacción son etapas de reacción en vapor, para la selectividad incrementada de la reacción de hidrodesulfuración para la eliminación del azufre. El procedimiento es útil para la eliminación selectiva y profunda de azufre, con pérdida de olefinas y formación de mercaptanos reducidas, particularmente con una alimentación de nafta con un contenido elevado de azufre. Por contenido elevado de azufre de la alimentación se quiere decir de 0,1-0,7% en peso (1000-7000 wppm) de azufre en forma de compuestos que poseen azufre orgánico. Al menos 80, preferiblemente al menos 90, y más preferiblemente al menos 95% en volumen del H₂S formado en la primera etapa se separa de la nafta con contenido reducido de azufre de la primera etapa, antes de que se haga pasar a la segunda etapa. El efluente de la segunda etapa comprende un producto de nafta desulfurado que tiene menos de 5, y preferiblemente menos de 2% en peso del azufre de la alimentación, con al menos una retención de olefinas de alimentación del 40% en volumen. Las condiciones de la reacción de desulfuración se ajustan para lograr

desulfuraciones respectivas de al menos 70 y 80% en peso en las etapas primera y segunda, y preferiblemente desulfuraciones respectivas de al menos 80 y 90% en peso. Las condiciones de reacción incluyen temperaturas, presiones, relaciones de gas de tratamiento y velocidades espaciales respectivas que oscilan ampliamente de 232-427°C (450-800°F), 0,41-4,1 MPag (60-600 psig), 57-113 m³/b (2000-4000 scf/b) y 1-10 v/v/h. La separación y eliminación entre etapas de H₂S se pueden lograr por cualquier medio adecuado, tal como enfriando el efluente en forma de vapor de la primera etapa para condensar la nafta, separando el líquido de nafta condensado del gas restante, que contiene la mayoría del H₂S, seguido de la extracción de la nafta separada, si es necesario. Para eliminar cualquier H₂S restante en la nafta, también se puede usar el lavado con aminas. El catalizador de hidrodesulfuración puede ser cualquier catalizador que se sabe que es útil para la hidrodesulfuración. Tales catalizadores comprenden típicamente al menos un componente metálico catalíticamente activo de un metal del Grupo VIII, y más típicamente al menos uno tanto del Grupo VIII como del Grupo VI, preferiblemente Grupo VIB, sobre un soporte catalítico adecuado, prefiriéndose metales no nobles del Grupo VIII. Se prefieren cargas metálicas catalíticas bajas de menos de 12% en peso, basado en el peso del óxido metálico catalítico. Se prefiere particularmente un catalizador con una carga baja de metal que comprende CoO y MoO₃ sobre un soporte, en el que la relación atómica Co/Mo oscila de 0,1 a 1,0, como se explica con detalle más abajo. El catalizador de la hidrodesulfuración en cada etapa puede ser igual o diferente, y puede ser reciente o parcialmente gastado. El catalizador se puede presulfurar, o se puede sulfurar in situ, usando procedimientos de sulfuración convencionales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se espera que la presión reguladora motivada por el medioambiente sobre los niveles de azufre de la gasolina de motores (gasolina de motores) dará como resultado la producción generalizada de gasolina de motores con un contenido de azufre total de 150 ppm hacia el año 2000, y 30 wppm o menos, quizá poco después. Además, el gasóleo y otras alimentaciones para un craqueador catalítico fluido usados para producir naftas craqueadas catalíticamente están usando más que nunca cantidades cada vez mayores de componentes de peor calidad y con un contenido elevado de azufre, debido al suministro decreciente de fuentes de petróleo crudo de mayor calidad. Esto da como resultado contenidos mayores de azufre en las naftas craqueadas catalíticamente, que son la fuente principal de lotes de nafta para conjuntos de gasolinas de motores. De este modo, la reducción en la reversión de mercaptanos lograda por el procedimiento de hidrodesulfuración selectivo en dos etapas de la invención es importante con respecto al producto desulfurado que satisface requisitos tanto de bajo contenido de azufre total como de bajo contenido de azufre mercaptánico, a la vez que conserva las olefinas valiosas para el octanaje. A tales niveles profundos de desulfuración de 90-100% en peso de eliminación del azufre de la alimentación, particularmente con alimentaciones de nafta con un contenido de azufre relativamente elevado (por ejemplo, > 1000-7000 wppm de azufre), la contribución del azufre procedente de mercaptanos de reversión al azufre total puede ser significativa. Por lo tanto, es necesario el control de la formación de mercaptanos para alcanzar estos niveles muy bajos de azufre de ≤ 150 wppm, especialmente ≤ 30 wppm.

En el procedimiento de la invención, ambas etapas de reacción son etapas de reacción en vapor, en las que la nafta está presente como vapor, para incrementar la selectividad del catalizador de la hidrodesulfuración y la reacción para la eliminación del azufre, con pérdida reducida de olefinas por saturación, para maximizar la retención de olefinas de la alimentación en el producto de nafta desulfurado. La nafta alimentada en cada etapa será mayoritariamente, y preferiblemente todo vapor. Preferiblemente, la alimentación de nafta para ambas etapas es todo vapor. Cualquier nafta en el estado líquido se vaporiza durante la reacción de hidrodesulfuración exotérmica caliente, y el efluente de nafta hidrodesulfurado procedente de cada etapa es todo vapor, y esto es lo que se quiere decir por "etapa de reacción en vapor". La cantidad de hidrógeno de reacción alimentado en cada etapa es mayor que la cantidad consumida por la reacción. El efluente procedente de ambas etapas comprende una mezcla de H₂S, vapor de nafta, hidrógeno sin reaccionar y cantidades minoritarias de hidrocarburos que hierven por debajo del intervalo de la nafta, producidos durante la reacción. La mayoría del azufre presente en la alimentación de la nafta se elimina en la primera etapa, eliminándose la mayoría del azufre restante en la segunda etapa. Por esto se quiere decir que al menos 70, y preferiblemente al menos 80% del azufre de la alimentación se elimina de la nafta en la primera etapa. De forma similar, al menos 80, preferiblemente al menos 90 y más preferiblemente al menos 95% en peso del azufre restante se elimina en la segunda etapa. Incluso aunque la cantidad de azufre eliminada de la nafta en la primera etapa es mayor que la eliminada en la segunda etapa, el porcentaje o grado de desulfuración es mayor en la segunda etapa que en la primera. El azufre se elimina como H₂S formado mediante las reacciones de hidrodesulfuración. Más del 95% en peso del azufre de la alimentación se elimina mediante el procedimiento de la invención, para producir un producto de nafta de la segunda etapa desulfurado que tiene menos de 50 wppm, preferiblemente menos de 40 wppm, y más preferiblemente menos de 30 wppm de azufre en forma de compuestos de azufre orgánicos, de los cuales hasta 100% en peso pueden comprender azufre mercaptánico. Además, se retiene al menos 40, preferiblemente al menos 45, y más preferiblemente al menos 50% en volumen de la cantidad de olefinas presentes en la alimentación.

El hidrógeno reciente se puede alimentar (i) en ambas etapas, (ii) en solamente la segunda etapa, haciéndose pasar el efluente de la segunda etapa gaseoso rico en hidrógeno, con o sin eliminación de H₂S, nuevamente a la primera etapa para suministrar el hidrógeno de reacción de la primera etapa, o (iii) solamente en la primera etapa, haciéndose pasar el efluente de la primera etapa gaseoso rico en hidrógeno, tras la eliminación de H₂S, a la segunda etapa para suministrar el hidrógeno de reacción de la segunda etapa. Se prefiere que el hidrógeno reciente

se introduzca en la segunda etapa bajo la opción (ii) anterior, y se prefiere mucho más que se introduzca en ambas etapas. El hidrógeno reciente puede ser todo hidrógeno, o puede estar en forma de un gas de tratamiento de hidrógeno que comprende al menos 60 y preferiblemente al menos 80% en volumen de hidrógeno, siendo el resto material inerte tal como nitrógeno, metano, y similar. También puede incluir al menos una porción de efluente de hidrógeno de reacción, después de la limpieza para eliminar H₂S. La cantidad real de hidrógeno usada está en exceso de la cantidad necesaria para una o ambas etapas, dependiendo de si es para una o ambas etapas. En una realización en la que todo el hidrógeno de la hidrosulfuración se introduce en la segunda etapa, el efluente gaseoso de la segunda etapa contendrá menos de 0,5, preferiblemente menos de 0,1, y más preferiblemente menos de 0,05% en volumen de H₂S. En experimentos de laboratorio, había menos de 0,03% en volumen de H₂S en el efluente gaseoso rico en hidrógeno de la segunda etapa. De este modo, en la realización (iii) anterior, tras condensar el efluente en forma de vapor de la segunda etapa para recuperar y separar el producto de nafta desulfurado. El gas rico en hidrógeno restante se puede reciclar nuevamente a la primera etapa sin eliminación previa de azufre (H₂S), debido a los niveles extremadamente bajos de azufre en el gas, logrados en el procedimiento de la invención.

Generalmente, los intervalos para la temperatura, presión y relación de gas de tratamiento empleados en el procedimiento de la invención son en cierto modo más estrechos que aquellos empleados en la técnica anterior. La Tabla más abajo ilustra los intervalos amplios y preferidos de temperatura, presión y relación de gas de tratamiento del procedimiento de la invención, en comparación con intervalos típicos de la técnica anterior.

La invención

Condiciones	Amplio	Preferido	Técnica anterior
Temp., °C (°F)	232-399°C (450-750)	260-343°C (500-650)	204-371°C (400-700)
Presión Total, MPag (psig)	0,41-4,1 (60-600)	0,69-2,8 (100-400)	0,69-13,8 (100-2000)
Relación de gas de tratamiento, m ³ /b (scf/b)	28-113 (1000-4000)	57-113 (2000-4000)	5,7-283 (200-10000)

La temperatura de la reacción de la segunda etapa será al menos 27,78°C (50°F) mayor que aquella en la primera etapa. Mientras que la LHSV en cada etapa puede oscilar de 1-10 v/v/h, la LHSV de la segunda etapa es preferiblemente al menos 1,5, más preferiblemente 2 a 5, y muy preferiblemente 2 a 3 veces mayor que aquella en la primera etapa. Las condiciones de operación preferidas mejoran la selectividad de este procedimiento, favoreciendo la hidrosulfuración con menor saturación de olefinas (pérdida de octanaje).

Los compuestos de azufre orgánicos en una alimentación de nafta típica a desulfurar comprenden compuestos de azufre mercaptánico (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), tiofenos y otros compuestos de azufre cíclicos, y compuestos de un solo anillo y de anillos condensados aromáticos. Los mercaptanos presentes en la alimentación de nafta tienen típicamente de uno a tres átomos de carbono (C₁-C₃). Durante el procedimiento de hidrosulfuración, los mercaptanos en la alimentación son eliminados haciéndolos reaccionar con el hidrógeno y formando H₂S y parafinas. Se cree que el H₂S producido en el reactor procedente de la eliminación de los compuestos de azufre orgánicos reacciona con las olefinas para formar nuevos mercaptanos (mercaptanos de reversión). Generalmente, se ha encontrado que los mercaptanos presentes en el producto hidrosulfurado tienen un número de carbonos mayor que los encontrados en la alimentación. Estos mercaptanos de reversión formados en el reactor, y que están presentes en el producto desulfurado, comprenden típicamente mercaptanos de C₄₊. Otros han propuesto reducir el mercaptano y/o azufre total del producto de nafta hidrosulfurado por medios tales como 1) pretratando la alimentación hasta diolefinas saturadas, 2) endulzando de forma extractiva el producto hidrotratado, y 3) endulzando el producto con un oxidante, base alcalina y catalizador. Sin embargo, la saturación de la diolefina requiere una vasija reactiva adicional, y no se ha demostrado eficaz para reducir la formación de RSH. Los mercaptanos de mayor número de carbonos producidos por las reacciones de reversión son difíciles de extraer en cáustico. El tercer enfoque sugiere el endulzamiento del producto produciendo disulfuros a partir de los mercaptanos, y por lo tanto no tiene valor a la hora de reducir el azufre total, como lo tiene el procedimiento de la invención.

Las alimentaciones o materias primas de nafta, útiles en el procedimiento de la invención, incluyen naftas del petróleo, naftas craqueadas con vapor, naftas de coquizador, naftas de FCC, y sus mezclas y fracciones, con puntos de ebullición finales típicamente por debajo de 232°C (450°F), y que contienen típicamente 60% en volumen o menos de hidrocarburos olefínicos, con niveles de azufre tan elevados como 3000 wppm e incluso mayores (por ejemplo, 7000 wppm). La alimentación de nafta, preferiblemente una materia prima de nafta craqueada, generalmente contiene no sólo parafinas, naftenos y compuestos aromáticos, sino también compuestos insaturados, tales como olefinas de cadena abierta y cíclicas, dienos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefínicas. Una alimentación de nafta craqueada tiene generalmente una concentración global de olefinas que oscila tan alta como alrededor de 60% en volumen. El contenido olefínico de una alimentación de nafta craqueada típica puede oscilar ampliamente de 5-60% en volumen, pero más típicamente de 10-40% en volumen. En la práctica de la

invención, se prefiere que la concentración de olefina en la alimentación de nafta reciente sea al menos 15% en volumen, y preferiblemente un intervalo entre 25-60+% en volumen. La concentración de dienos puede ser tanta como 15% en peso, pero más típicamente oscila desde alrededor de 0,2% en peso hasta alrededor de 5% en peso de la alimentación. Concentraciones elevadas de dienos pueden dar como resultado un producto de gasolina con mala estabilidad y color. El contenido de azufre de una alimentación de nafta puede oscilar desde tan bajo como 0,05% en peso, hasta tanto como alrededor de 0,7% en peso, basado en la composición de la alimentación total. Sin embargo, para una nafta craqueada catalíticamente y otras naftas con contenido elevado de azufre, útiles como alimentaciones en el procedimiento de desulfuración selectivo de la invención, el contenido de azufre puede oscilar ampliamente de 0,1 a 0,7% en peso, más típicamente de alrededor de 0,15% en peso a alrededor de 0,7% en peso, prefiriéndose 0,2-0,7% en peso, e incluso 0,3-0,7% en peso. El contenido de nitrógeno oscilará generalmente de alrededor de 5 wppm a alrededor de 500 wppm, y más típicamente de alrededor de 20 wppm a alrededor de 200 wppm.

El catalizador de la hidrodesulfuración comprenderá un componente de metal no noble del Grupo VIII, tal como Co, Ni y Fe, en combinación con un componente de al menos un metal seleccionado de los metales del Grupo VI, IA, IIA, IB y sus mezclas, soportado sobre cualquier material soporte adecuado de óxido metálico inorgánico de elevada superficie específica, tal como, pero sin limitarse a, alúmina, sílice, titania, magnesia, sílice-alúmina, y similar. Se prefieren alúmina, sílice y sílice-alúmina. Se prefiere un catalizador que comprende un componente de al menos un metal del Grupo VIII y al menos un metal del Grupo VIB sobre un soporte catalítico adecuado. Los metales del Grupo VIII preferidos incluyen Co y Ni, comprendiendo los metales preferidos del Grupo VIB Mo y W. Todos los Grupos de la Tabla Periódica citados aquí significan Grupos como se encuentran en la Tabla Periódica de los Elementos de Sargent-Welch, registrado en 1968 con derecho de autor por la Sargent-Welch Scientific Company. Las concentraciones de metal son típicamente aquellas que existen en los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, y pueden oscilar desde alrededor de 1-30% en peso del óxido metálico, y más típicamente de alrededor de 10-25% en peso del óxido de los componentes metálicos catalíticos, basado en el peso de catalizador total. Como se menciona anteriormente, el catalizador se puede presulfurar o sulfurar in situ, por métodos bien conocidos y convencionales.

Se prefiere particularmente un catalizador de la hidrodesulfuración poco cargado con metal, que comprende CoO y MoO₃ sobre un soporte en el que la relación atómica Co/Mo oscila de 0,1 a 1,0. Por poco cargado con metal se quiere decir que el catalizador contendrá no más de 12, preferiblemente no más de 10, y más preferiblemente no más de 8% en peso de componentes metálicos catalíticos calculados como sus óxidos, basado en el peso de catalizador total. Tales catalizadores incluyen: (a) una concentración de MoO₃ de alrededor de 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 8% en peso, y más preferiblemente 4 a 6% en peso del catalizador total; (b) una concentración de CoO de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente 0,5 a 4% en peso, y más preferiblemente 1 a 3% en peso, basado en el peso de catalizador total. El catalizador también tendrá (i) una relación atómica Co/Mo de 0,1 a 1,0, preferiblemente 0,20 a 0,80, y más preferiblemente 0,25 a 0,72; (ii) un diámetro de poros mediano de 60 a 200 Å, preferiblemente de 75 a 175 Å, y más preferiblemente 80 a 150 Å; (iii) una concentración superficial de MoO₃ de 0,5 x 10⁻⁴ a 3 x 10⁻⁴ g de MoO₃/m², preferiblemente 0,75 x 10⁻⁴ a 2,4 x 10⁻⁴, y más preferiblemente 1 x 10⁻⁴ a 2 x 10⁻⁴; y (iv) un diámetro medio de tamaño de partículas menor que 2,0 mm, preferiblemente menor que 1,6 mm, y más preferiblemente menor que 1,4 mm. Los catalizadores más preferidos también tendrán un grado elevado de área del plano de borde del sulfuro metálico según se mide mediante el Ensayo de Quimisorción de Oxígeno descrito en "Structure and Properties of Molybdenum Sulfide: Correlation of O₂ Chemisorption with Hydrodesulfurization Activity", S. J. Tauster, et al., J of Catalysis, 63, p. 515-519 (1980). El Ensayo de Quimisorción de Oxígeno implica medidas del área del plano de borde realizadas en las que se añaden pulsos de oxígeno a una corriente de gas portadora y de este modo recorre rápidamente el lecho catalítico. De este modo, el área del plano de borde del sulfuro metálico será de alrededor de 761 a 2800, preferiblemente de 1000 a 2200, y más preferiblemente de 1200 a 2000 μmoles de oxígeno/gramo de MoO₃, según se mide mediante quimisorción de oxígeno. La alúmina es un soporte preferido. El catalizador soportado sobre alúmina, usado en todos los Ejemplos más abajo, satisface al menos los intervalos amplios de todos los parámetros catalíticos preferidos expuestos anteriormente en este párrafo. Para catalizadores con un grado elevado de área de plano de borde del sulfuro metálico, también se puede usar la magnesia. El material soporte del catalizador contendrá preferiblemente menos de 1% en peso de contaminantes, tales como Fe, sulfatos, sílice y diversos óxidos metálicos que pueden estar presentes durante la preparación del catalizador. Se prefiere que el catalizador esté libre de tales contaminantes. En una realización, el catalizador también puede contener hasta 5% en peso, preferiblemente 0,5 a 4% en peso, y más preferiblemente 1 a 3% en peso de un aditivo en el soporte, aditivo el cual se selecciona del grupo que consiste en fósforo y metales u óxidos metálicos de metales del Grupo IA (metales alcalinos).

El uno o más metales catalíticos se puede depositar incorporándose en el soporte mediante cualquier medio convencional adecuado, tal como mediante impregnación empleando sales que se descomponen por calor de los metales de los Grupos VIB y VIII, u otros métodos conocidos por los expertos en la técnica, tales como intercambio iónico, prefiriéndose los métodos de impregnación. Las disoluciones de impregnación acuosas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, un nitrato, óxido amoniado, formiato, acetato y similar. La impregnación de los componentes hidrogenantes metálicos catalíticos se puede emplear mediante humectación incipiente, impregnación de medios acuosos u orgánicos, y formación de compuestos. Típicamente se usa la impregnación como en la humectación

incipiente, con o sin secado y calcinación después de cada impregnación. La calcinación se logra generalmente en aire a temperaturas de 260-649°C (500-1200°F), siendo típicas las temperaturas de 427-593°C (800-1100°F).

La invención se entenderá adicionalmente con referencia a los ejemplos a continuación.

EJEMPLOS

5 Ejemplo Comparativo

Se usó un lote comercialmente preparado de un catalizador de la hidrodesulfuración de (Co-Mo)/Al₂O₃ de dispersión elevada que consiste en 4,34% en peso de MoO₃ y 1,19% en peso de CoO sobre el soporte de alúmina. El catalizador tuvo un tamaño de cuadrilóbulo asimétrico de 1,3 mm, y se cargaron 125 cc en un reactor de planta piloto isotérmico, de flujo descendente, de fase todo vapor. Las condiciones de fase todo vapor se escogieron para maximizar la selectividad por la desulfuración con respecto a la hidrogenación de olefinas. La alimentación fue una nafta craqueada catalíticamente intermedia comercial que hierve entre 150 y 370°F (65,5°C a 187,8°C), y tuvo un total de 3340 wppm de azufre, 0 wppm de azufre mercaptánico, y un índice de bromo de 50,7 cg/g, que representa 32,8% en volumen de olefinas de la alimentación. Las condiciones de hidrodesulfuración en el reactor fueron 274°C (525°F), una relación de gas de tratamiento de hidrógeno del 100% de 57 m³/b (2000 scf/b), una presión de entrada de 1,5 MPag (225 psig), y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 1,15 h⁻¹ (v/v/h). El efluente del reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente para condensar el producto de nafta tratado, que se separó de una fase gaseosa restante que comprende H₂S y H₂ sin reaccionar, y después se extrajo para eliminar cualquier H₂S disuelto del producto. En una única etapa, los contenidos de azufre total y de olefinas del producto desulfurado, tras la extracción, fueron 34 wppm, y un índice de bromo de 14,9 cg/g, que corresponde a 9,6% en volumen de olefinas. De este modo, la desulfuración total en este procedimiento de una sola etapa fue alrededor de 99%, con una pérdida de olefinas de 71%.

Ejemplo 2

1ª Etapa. Preparación de alimentación para la segunda etapa

Este experimento fue idéntico al Ejemplo A usando la misma alimentación, catalizador (175 cc) y condiciones del reactor. Con la excepción de la velocidad espacial, que varió entre 1,6 y 2,0 h⁻¹, las condiciones de reacción y el gas de tratamiento de hidrógeno y la relación fueron las mismas. Tras enfriar, condensar, separar y extraer para eliminar H₂S como en el Ejemplo Comparativo A, el producto desulfurado tuvo un contenido de azufre total de 331 wppm, un contenido de mercaptano de reversión de 79 wppm, y un índice de bromo de 37,9 cg/g. De este modo, se logró una eliminación de azufre del 90,1% en peso en la primera etapa del procedimiento, teniendo el efluente de nafta de la primera etapa un contenido de olefinas de 23,1% en volumen, que representa una pérdida de olefinas del 25,3%. Esto representó la primera etapa de un procedimiento de dos etapas según la práctica de la invención. El líquido del producto de nafta extraído de la primera etapa fue la alimentación para la segunda etapa.

2ª Etapa. Procesamiento

El producto de nafta extraído se alimentó entonces en otro reactor (40 cc de catalizador) a una mayor temperatura y a una mayor velocidad espacial horaria del líquido. Las condiciones del reactor fueron 302°C (575°F), una velocidad de gas de tratamiento de hidrógeno del 100% de 85 m³/b (3000 scf/b), y una velocidad espacial de 3,2 h⁻¹. De este modo, la temperatura de reacción de la segunda etapa fue 27,78°C (50°F) mayor que la primera etapa, y la velocidad espacial fue alrededor del doble de aquella para la primera etapa. Tras enfriar, separar del H₂S y del H₂ sin reaccionar, y tras extraer, se encontró que el producto de nafta desulfurado tiene un contenido de azufre total de 30 wppm, un contenido de azufre de mercaptano de reversión de 2,1 wppm, y un índice de bromo de 30,8 cg/g. Esto representa una desulfuración de la alimentación total de 99,1% en peso y una pérdida de olefinas de 39,3% en volumen frente al Ejemplo Comparativo A, el cual, a 99% de HDS, saturó el 71% de las olefinas.

EXPERIMENTOS NÚMEROS 1 A 8

Se llevaron a cabo varios experimentos de hidrodesulfuración con una amplia variedad de alimentaciones, usando una amplia variedad de temperaturas, presiones, caudales y velocidades de tratamiento de hidrógeno y el mismo catalizador preferido, poco cargado de metales, usado en los ejemplos anteriores. El dato obtenido a partir de estos ensayos se usó para construir un modelo que permite el cálculo del contenido de azufre y de olefinas de los efluentes de nafta de la primera y segunda etapas. Los Ejemplos 5-10 se basan en estos cálculos.

Ejemplo Comparativo B (Experimento nº 1)

En este ejemplo comparativo, se usó una sola etapa para la desulfuración de la alimentación de nafta en condiciones del reactor de 274°C (525°F), presión de entrada de 1,5 MPag (225 psig), y una velocidad del gas de tratamiento de todo hidrógeno de 57 m³/b (2000 scf/b). La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) fue 1,2 h⁻¹ (v/v/h). El efluente del reactor se enfrió para condensar la nafta, que entonces se separó del gas restante y se extrajo para eliminar esencialmente todo el H₂S del condensado de nafta. El contenido de azufre de la nafta extraída fue 34 wppm, y el índice de bromo fue 14,9 cg/g, que corresponde a 9,6% en volumen de olefinas retenidas. De este

modo, el % total de HDS (hidrodesulfuración) de la nafta de la alimentación fue 99% en peso, con un 29% en volumen de olefinas retenidas. Los resultados de este Experimento nº 1 se resumen con aquellos del Ejemplo 3 en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (Experimento nº 2)

5 En este ejemplo se usaron dos etapas de reacción. La temperatura de la segunda etapa fue 302°C (575°F), que es 27,78°C (50°F) mayor que aquella en la primera. Las velocidades espaciales fueron 3,36 h⁻¹ en la primera etapa y 7.07 h⁻¹ en la segunda etapa, con esencialmente todo el H₂S eliminado del efluente de la primera etapa, antes de alimentarlo a la segunda etapa. Después de la extracción, la nafta de la segunda etapa tuvo un contenido de azufre de 33,5 wppm, con un índice de bromo de 33, que representa 65% en volumen de olefinas retenidas. Los resultados para este experimento también se exponen en la Tabla 1, para comparar este ejemplo del procedimiento en dos etapas de la invención con el procedimiento de una sola etapa en el que la nafta reciente se desulfuró hasta el mismo nivel bajo.

Tabla 1

Experimento nº	1			2		
	Hidrodesulfuración en una sola etapa			Hidrodesulfuración en dos etapas		
Procedimiento	Etapa			Etapa		
Condiciones Rx	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto
Temp., °C (°F)	274 (525)			274 (525)	302 (575)	
LHSV, v/v/h	1,2			3,36	7,07	
<u>Propiedades de la alimentación</u>						
S, wppm	3340			36,9	3340	669 33,5
Índice de bromo	50,7			15,6	50,7	42,3 33
<u>Resultados</u>						
% de HDS por etapa	98,9			80	95	
% de olefinas retenidas	30,8			83	78	
% de HDS total				99		
% de olefinas total				29 65		

15 Comparando los resultados para los dos experimentos diferentes, el procedimiento del Experimento 1 de una sola etapa y el procedimiento en dos etapas de la invención, Experimento 2, es manifiesto inmediatamente que el procedimiento en dos etapas de la invención fue capaz de lograr el mismo nivel de desulfuración elevada de la alimentación de 33,5 wppm de azufre (99% en peso de eliminación de azufre de la alimentación), a la vez que retiene un nivel elevado de 65% en volumen de olefinas valiosas de la alimentación, en comparación con un nivel de retención de olefinas significativamente menor de sólo 29% en volumen para el procedimiento de una sola etapa.

Ejemplos 5 (Experimento nº 4)

25 En estos ejemplos, se observó el efecto de la variación de la temperatura en el reactor de la segunda etapa, a la vez que se mantienen constantes todas las otras condiciones. En el experimento de este ejemplo también se usaron la misma alimentación, catalizador, temperatura de la primera etapa, velocidad de tratamiento de hidrógeno, y presión como se usaron en los experimentos 1 y 2. Los resultados se exponen en la Tabla 2 a continuación, en la que se comparan con aquellos del Experimento 2 (Ejemplo 3).

Tabla 2

Experimento n°	2			4		
	Etapa			Etapa		
Condiciones Rx	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto
Temp., °C (°F)	274 (525)	302 (575)		274 (525)	329 (625)	
LHSV, v/v/h	3,36	7,07		3,38	19,46	
<u>Propiedades de la alimentación</u>						
S, wppm	3340	669	33,5	3340	669	33,5
Índice de bromo	50,7	42,3	33	50,7	42,3	33,9
<u>Resultados</u>						
% de HDS por etapa	80	95		80	95	
% de olefinas retenidas	83	78		83	80	
% de HDS total			99			99
% de olefinas total			65			67

5 De este modo, a una desulfuración de la alimentación total de 99% en peso de azufre que produce un contenido de azufre del producto total de 33,5 wppm en cada experimento, hay más olefinas retenidas en el producto desulfurado cuando la temperatura en el segundo reactor es mayor que aquella en el primer reactor. Se retienen respectivamente 65 y 67% en volumen de olefinas en los Experimentos 2 y 4, en los que la segunda etapa funciona a una mayor temperatura que la primera. Las mayores velocidades espaciales en los experimentos 2 y 4 significan que el reactor de la segunda etapa será más pequeño que el primero, y por lo tanto menos costoso. Esto se subraya en el Experimento 4, en el cual la velocidad espacial de la segunda etapa es 19,46, con una temperatura de la segunda etapa de 329°C (625°F).

Ejemplos 6 y 7 (Experimentos 5 y 6)

15 En estos ejemplos, el % de HDS en cada etapa se varió cambiando la velocidad espacial, como se muestra en la Tabla 3. En cada caso, la temperatura de la primera etapa es 274°C (525°F) y la temperatura de la segunda etapa es 302°C (575°F), y la desulfuración total es 99% en peso. Al igual que en la Tabla 2, el Experimento 2 se usó como punto de referencia comparativo. En los experimentos de estos ejemplos también se usaron la misma alimentación, catalizador, velocidad de tratamiento de hidrógeno de 57 m³/b (2000 scf/b), y presión de 1,5 MPag (225 psig), usados anteriormente en los ejemplos anteriores. Los resultados se exponen en la Tabla 3 más abajo, en la que se comparan con aquellos del Experimento 2 (Ejemplo 3).

Tabla 3

Experimento n°	2			5			6		
	Etapa			Etapa			Etapa		
Condiciones Rx	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto
Temp., °C (°F)	274 (525)	302 (575)		274 (525)	302 (575)		274 (525)	302 (575)	
LHSV, v/v/h	3,36	7,07		1,4	13,15		2,08	9,46	
<u>Propiedades de la alimentación</u>									

ES 2 402 043 T3

Experimento n°	2			5			6		
	Etapa			Etapa			Etapa		
Condiciones Rx	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto
<u>alimentación</u>									
S, wppm	3340	669	33,5	3340	169	33,7	3340	335	33,5
Índice de bromo	50,7	42,3	33	50,7	32,8	28,7	50,7	37,8	31,3
<u>Resultados</u>									
% de HDS por etapa	80	95		95	80		90	90	
% de olefinas retenidas	83	78		65	66		75	83	
% de HDS total			99			99			99
% de olefinas total			65			57			62

La pérdida de olefinas de la alimentación retenidas en los Experimentos 5 y 6, en comparación con el Experimento 2 en la Tabla 3 y con el Experimento 4 en la Tabla 2, demuestra los beneficios superiores de operar el reactor de la segunda etapa a un mayor % de HDS y a una temperatura mayor que aquella en la primera etapa.

5 Ejemplos 8 y 9 (Experimentos 7 y 8)

En estos experimentos, la cantidad de H₂S eliminada del efluente de la primera etapa se varía a menos de 100% en peso, de manera que la nafta de la primera etapa parcialmente desulfurada que entra en la segunda etapa contiene dos niveles diferentes de azufre, como se muestra en la Tabla 4. El experimento 2 está incluido nuevamente en la Tabla 4 con fines comparativos. En cada caso, la temperatura de la primera etapa es 274°C (525°F) y la temperatura de la segunda etapa es 302°C (575°F), y la desulfuración total es sustancialmente 99% en peso. También se usaron en los experimentos de estos ejemplos la misma alimentación, catalizador, velocidad de tratamiento de hidrógeno de 57 m³/b (2000 scf/b), y presión de 1,5 MPag (225 psig), usados anteriormente en los ejemplos anteriores. En la Tabla 4 se muestra el efecto, sobre la desulfuración total, de la cantidad de H₂S en la alimentación de la segunda etapa.

Tabla 4

Experimento n°	2			7			8		
	Etapa			Etapa			Etapa		
Condiciones Rx	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto
Temp., °C (°F)	274 (525)	302 (575)		274 (525)	302 (575)		274 (525)	302 (575)	
LHSV, v/v/h	3,36	7,07		1,4	13,15		2,08	9,46	
% de eliminación de H ₂ S de la 1ª etapa	100			90			75		
<u>Propiedades de la alimentación</u>									

ES 2 402 043 T3

Experimento n°	2			7			8		
	Etapa			Etapa			Etapa		
Condiciones Rx	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto	Primera	Segunda	Producto
S, wppm	3340	669	33,5	3340	669	37,1	3340	669	43
Resultados									
% de HDS por etapa	80	95		80	94,5		80	93,6	
% de HDS total	-		99,0			98,9			98,7

5 La cantidad de azufre del producto en el producto del Experimento 7 es 31,7 ó 3,6 wppm mayor que aquella para el Experimento 2, representando esto un incremento de 10,7% en peso de azufre en comparación con el caso básico del Experimento 2. A estos niveles de azufre muy bajos, esto es un incremento significativo. La nafta del producto desulfurado del Experimento 8 es 28,3% en peso mayor que la del caso base del Experimento 2. Aunque no se muestra la retención de olefinas, los expertos en la técnica observarán y apreciarán que aumentará la formación de mercaptano de reversión durante la hidrodesulfuración de la segunda etapa, con cantidades crecientes de H₂S en la alimentación de nafta que pasa a la segunda etapa.

10 De este modo, esto demuestra el beneficio de eliminar el H₂S del efluente de nafta de la primera etapa, antes de que pase a la segunda etapa.

Ejemplo 10

15 Este experimento fue idéntico a aquel en el Ejemplo 2, usando la misma alimentación, catalizador (125 cc), envejecimiento del catalizador, operación del reactor y operación en fase todo vapor. Con la excepción del gas de tratamiento de hidrógeno, que contenía 0,5% en volumen de H₂S y una velocidad espacial de 1,15, las condiciones de reacción y la relación de gas de tratamiento fueron las mismas. Tras enfriar, condensar, separar y extraer para eliminar H₂S, el líquido del producto de nafta desulfurado tuvo un contenido de azufre total de 215 wppm, un contenido de mercaptano de reversión de 132,3 wppm, y un índice de bromo de 30,4 cg/g, que corresponde a 19,6% en volumen de olefinas. De este modo, en comparación con el Ejemplo 2 anterior, el efecto neto de usar una concentración relativamente elevada de H₂S en el gas de tratamiento de hidrógeno en la primera etapa es
20 incrementar el contenido de mercaptano de reversión. Sin embargo, estos mercaptanos de reversión se eliminan fácilmente en la segunda etapa del procedimiento. De este modo, esto demuestra que el hidrógeno sin reaccionar procedente de la segunda etapa se puede volver a alimentar a la primera etapa, y también que las otras corrientes de hidrógeno que contienen H₂S procedentes de otras fuentes se pueden usar para suministrar hidrógeno a la primera etapa, sin la necesidad de una limpieza previa costosa para eliminar primeramente el H₂S.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de hidrodesulfuración de nafta en fase de vapor en dos etapas que comprende (i) hacer pasar una alimentación de nafta que contiene azufre y olefina e hidrógeno a una primera etapa de reacción en vapor en la que dicha alimentación reacciona con dicho hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración, para eliminar la mayoría de dicho azufre de dicha alimentación para producir un efluente que comprende una mezcla de nafta con un contenido reducido de azufre y H₂S, (ii) separar dicha nafta con un contenido reducido de azufre y H₂S, (iii) hacer pasar hidrógeno y dicha nafta con un contenido reducido de azufre a una segunda etapa de reacción en vapor, en la que la temperatura de la reacción es al menos 27,78°C (50°F) mayor que en dicha primera etapa, y el porcentaje de desulfuración es mayor que aquel en dicha primera etapa, en el que dicha primera nafta con contenido reducido de azufre reacciona con dicho hidrógeno, en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración, para eliminar la mayoría del azufre restante en dicha nafta para formar un efluente que comprende una mezcla de H₂S y un producto de nafta desulfurado que contiene H₂S, (iv) eliminar dicho H₂S de dicha nafta líquida de la segunda etapa para formar un líquido de producto de nafta desulfurado que tiene al menos 40% en volumen de la olefina en la alimentación, y (v) eliminar dicho H₂S de dicho líquido de producto de nafta desulfurado.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichas condiciones de reacción de hidrodesulfuración comprenden una temperatura de 232-399°C (450-750°F), una presión de 0,41-4,1 Mpag (60-600 psig), una relación de gas de tratamiento de 28-113 m³/b (1000-4000 scf/b), y una velocidad espacial de 1-10 v/v/h.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha alimentación de nafta contiene al menos 1000 wppm de azufre.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho producto de nafta contiene menos de 5% en peso de dicho azufre de la alimentación.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que al menos 80% en volumen de dicho H₂S producido en la primera etapa se separa de dicha nafta con contenido reducido de azufre de la primera etapa, antes de que dicha nafta con contenido reducido de azufre se haga pasar a dicha segunda etapa.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho catalizador de la hidrodesulfuración es el mismo o diferente en dichas dos etapas, y comprende un componente metálico catalítico de un metal del Grupo VIII y del Grupo VI.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha nafta del producto contiene menos de 50 wppm de azufre.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la velocidad espacial de la nafta en dicha segunda etapa es mayor que aquella en dicha primera etapa.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que al menos 90% en volumen de dicho H₂S de la primera etapa se separa de dicha nafta con contenido reducido de azufre de la primera etapa, antes de que dicha nafta con contenido reducido de azufre se haga pasar a dicha segunda etapa y al menos 50% en volumen del contenido olefínico de dicha nafta de la alimentación se retiene en dicha nafta del producto.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que dichos componentes metálicos catalíticos comprenden un componente de Co y de Mo.
11. Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que se logra al menos 80 y 90% en peso de la desulfuración en dichas etapas primera y segunda, respectivamente.
12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho contenido de azufre de la alimentación está en el intervalo de 1000 a 7000 wppm de azufre, y en el que dicho contenido de olefina de la alimentación está en el intervalo de 15 a 60% en volumen.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicha velocidad espacial en dicha segunda etapa es al menos 1,5 veces mayor que aquella en dicha primera etapa.
14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que dichas condiciones de reacción incluyen una temperatura de 260-343°C (500-650°F), una presión de 0,69-2,8 Mpag (100-400 psig), y una relación de gas de tratamiento de 57-113 m³/b (2000-4000 scf/b).
15. Un procedimiento de reacción en fase de vapor en dos etapas según la reivindicación 1 para la hidrodesulfuración profunda de una alimentación de nafta que contiene al menos 15% en volumen de olefinas y de 0,1 a 0,7% en peso de azufre en forma de compuestos de azufre orgánicos, con formación reducida de mercaptanos de revisión, comprende:
- (a) hacer pasar dicha alimentación e hidrógeno a una primera etapa de reacción en fase de vapor, en la que dicha alimentación está en fase de vapor y reacciona con dicho hidrógeno en presencia de un catalizador de

la hidrodesulfuración, para eliminar al menos 70% en peso de dicho azufre, para producir un efluente de la primera etapa que comprende un vapor de nafta parcialmente desulfurado y un gas que comprende H₂S, hidrógeno sin reaccionar e hidrocarburos de menor punto de ebullición;

5

(b) enfriar dicho efluente de la primera etapa para condensar dicho vapor de nafta hasta un líquido que contiene H₂S disuelto;

(c) separar dicha nafta líquida de dicho gas que contiene H₂S;

(d) eliminar H₂S de dicha nafta líquida para formar una nafta de la primera etapa reducida en H₂S;

10

(e) hacer pasar dicha nafta reducida en H₂S formada en (d) y un gas de tratamiento de hidrógeno a una segunda etapa de reacción en fase de vapor, en la que dicha nafta reducida en H₂S está en fase de vapor y reacciona con dicho hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrodesulfuración, para eliminar al menos 80% en peso del azufre restante de dicha nafta y formar un vapor de nafta desulfurado y un gas que comprende H₂S, hidrógeno sin reaccionar e hidrocarburos de menor punto de ebullición, y en el que la temperatura en dicha segunda etapa es al menos 27,78°C (50°F) mayor que en dicha primera etapa, y en el que la velocidad espacial es al menos 1,5 veces mayor que la velocidad espacial en la primera etapa;

15

(f) enfriar dicho efluente en fase de vapor de la segunda etapa para condensar dicho vapor de nafta hasta un líquido que contiene H₂S;

(g) separar dicha nafta líquida de la segunda etapa de dicho gas que contiene H₂S, y

20

(h) eliminar H₂S de dicha nafta líquida de la segunda etapa para formar un líquido de producto de nafta desulfurado que contiene menos de 5% en peso de la cantidad de dicho azufre presente en dicha alimentación y al menos 40% en volumen del contenido de olefinas de dicha alimentación, en el que el catalizador en ambas etapas comprende componentes metálicos catalíticos de Co y Mo sobre un soporte y está presente en dicho catalizador en una cantidad menor que un total de 12% en peso calculada como los óxidos metálicos respectivos CoO y MoO₃, y en el que la relación atómica de Co a Mo oscila de 0,1 a 1,0.

25

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que las condiciones de reacción en cada etapa oscilan de 232-399°C (450-750°F), una presión de 0,41-4,1 Mpag (60-600 psig), una relación de gas de tratamiento de 28-113 m³/b (1000-4000 scf/b), y una velocidad espacial de 1-10 v/v/h, y en el que el porcentaje de desulfuración en dicha segunda etapa es al menos 90%.

30

17. Un procedimiento según la reivindicación 16, en el que se hace pasar no más de 10% en volumen de dicho H₂S formado en dicha primera etapa a dicha segunda etapa.