

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 753**

51 Int. Cl.:

C10G 45/08 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2007 E 07252029 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 1857527**

54 Título: **Proceso para la hidrodesulfuración selectiva de flujos de nafta**

30 Prioridad:

17.05.2006 BR PI0601787

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

08.01.2016

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)
AVENIDA REPUBLICA DO CHILE 65
CEP-20035-900 RIO DE JANEIRO, BR**

72 Inventor/es:

**MENEGASSI DE ALMEIDA, RAFAEL;
GOMES, JEFFERSON ROBERTO;
MONTEIRO DE SOUZA, GUILHERME LUIS y
HU, XIAONDONG**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 555 753 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la hidrodesulfuración selectiva de flujos de nafta

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un proceso para la hidrodesulfuración selectiva de flujos de nafta que contienen olefinas y compuestos organosulfurados, más especialmente, dicho proceso comprende dos etapas de reacción en las que la materia prima se pone en contacto con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo
10 añadido, y se elimina el efluente de H₂S procedente de la primera etapa de reacción. Para la primera etapa se usa un catalizador de HDS más activo, mientras que para la segunda etapa se usa un catalizador de HDS menos activo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Considerando la normativa medioambiental actual, la especificación de la gasolina relativa al contenido de azufre se está limitando a niveles muy bajos. La principal fuente de azufre en la gasolina es la nafta de desintegración catalítica, que puede contener valores típicos de 1000 a 1500 ppm en peso. Aparte de los compuestos organosulfurados, la nafta de desintegración catalítica fluida (FCC, por sus siglas en inglés) incluye normalmente olefinas en el intervalo del 25 al 35 % en masa.

20 El proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS) en lecho fijo permite la obtención de contenidos bajos en azufre, aunque supone la hidrogenación no deseada de las olefinas presentes en la nafta FCC, lo que tiene como resultado la pérdida de octanos de la gasolina final que contiene un flujo hidrodesulfurado de nafta FCC.

25 Por consiguiente, existe una gran demanda para el mantenimiento del octanaje de la gasolina y, por tanto, para procesos destinados a reducir el contenido de azufre manteniendo a la vez las olefinas de la nafta. Se han desarrollado varias tecnologías de hidrodesulfuración selectiva, en donde selectividad se traduce en la capacidad para eliminar el azufre con una hidrogenación mínima de las olefinas.

30 Por ejemplo, se puede dividir inicialmente un flujo de nafta rico en olefinas en dos cortes de destilación, uno pesado y otro ligero, de modo que solo el corte pesado se somete a una reacción de hidrodesulfuración. Combinando los dos cortes después de la reacción es posible mantener las olefinas del corte ligero, más olefínico, para obtener una gasolina baja en azufre a la vez que se preserva el octanaje.

35 En las patentes de EE. UU. N.º 2.070.295, 3.957.625 y 4.397.739 se describe dicho proceso; sin embargo, queda una cierta cantidad de azufre en la nafta ligera, de modo que en la bibliografía se describen procesos que incluyen un paso adicional de alquilación del azufre tiofénico en la nafta ligera, concentrando así el azufre en la nafta pesada, como se describe en la solicitud de patente de EE. UU. 2003/0042175.

40 En las patentes de EE. UU. N.º 3.957.625, N.º 4.334.982 y N.º 6.126.814 se describen composiciones de catalizadores en las que las características del catalizador favorecen selectivamente la función de hidrodesulfuración al tiempo que reduce la función de hidrogenación de olefinas.

A diferencia de los catalizadores de hidrorrefinado habituales, los procesos de HDS dirigidos a flujos de nafta olefínica emplean catalizadores de óxidos metálicos de transición del grupo VI B (preferiblemente MoO₃) y óxidos metálicos de transición del grupo VIII (preferiblemente CoO) en forma sulfurada durante las condiciones de operación, con soporte de sólidos porosos adecuados. Preferiblemente, la acidez de los soportes se reduce con ayuda de aditivos, o la acidez es intrínsecamente baja. También son conocidas las variaciones en el contenido de metales y las proporciones óptimas entre ellos a fin de favorecer la hidrodesulfuración, al tiempo que se reduce la
50 hidrogenación de la función olefina.

Por ejemplo, las patentes de EE. UU. N.º 4.132.632 y 4.140.626 describen la desulfuración selectiva de flujos de nafta de desintegración usando catalizadores que contienen cantidades especificadas de metales del grupo VI-B o del grupo VIII sobre un soporte de magnesia que contiene al menos el 70 % en peso de óxido de magnesio y que
55 puede también contener óxidos inorgánicos refractarios adicionales como alúmina, sílice o sílice/alúmina.

Por otro lado, en la patente de EE. UU. N.º 5.441.630 se hace uso de catalizadores de los metales del grupo VI-B y del grupo VIII en soporte de óxido básico mixto resultante de la mezcla de hidrotalcita y alúmina. El contenido

practicado en la mezcla de hidrotalcita y alúmina es del 1 % en masa al 70 % en masa de hidrotalcita, preferiblemente del 20 % en masa al 60 % en masa de hidrotalcita.

5 En las patentes de EE. UU. 5.340.466 y 5.459.118, del mismo solicitante que la patente '630 anterior se describe un proceso de desulfuración selectiva de flujos de nafta de desintegración utilizando un catalizador similar al de la patente de EE. UU. '630, con depósito adicional de metal alcalino del grupo I-A (como K_2O).

10 En la patente de EE. UU. N.º 5.851.382 del mismo solicitante se describe el uso de los mismos metales del grupo VI-B y del grupo VIII y se añade el grupo I-A, en donde el soporte comprende esencialmente hidrotalcita (por encima del 80 % en masa) y menos del 20 % en masa de un aglutinante para permitir la extrusión. Como aglutinantes se utilizan sílice, sílice-alúmina, dióxido de titanio, arcillas, carbono y sus mezclas, pero no alúmina; esto conduce a una mayor selectividad hacia la eliminación de azufre con menor hidrogenación de olefinas en comparación con catalizadores de patentes de EE. UU. previas del mismo solicitante que contienen alúmina en la composición del soporte.

15 En otras patentes dirigidas a los procesos para la hidrodesulfuración de la nafta se reivindica el uso de catalizadores selectivos. En la patente de EE. UU. 6.231.754 se describe el uso de un catalizador que se hace selectivo por el uso de contenido bajo en metales, habiendo sido el catalizador previamente desactivado a través del uso previo en otras aplicaciones de hidrorrefinado.

20 En la patente de EE. UU. N.º 4.334.982 se reivindica el uso de soportes no ácidos, como aluminatos de metales como cobalto, níquel, bario, magnesio o calcio, preferiblemente aluminato de calcio, además de proporciones específicas de metales del grupo VI-b y del grupo VIII.

25 En la patente de EE. UU. N.º 6.126.814 se emplean catalizadores que tienen menor contenido en metales (del 1 al 10 % en masa de MoO_3 y del 0,1 al 5 % en masa de CoO), lo que dificulta la acumulación de cristalitas de MoS_2 en el catalizador sulfurado para hacer el catalizador más selectivo.

30 En la patente de EE. UU. N.º 5.853.570 también se describe que el contenido en metales debe ser más bajo o igual al requerido para depositar una monocapa de los metales sobre el soporte, a fin de dificultar la acumulación de cristalitas que favorecen la hidrogenación de olefinas.

35 En la patente de EE. UU. N.º 2.793.170 se describe que presiones más bajas favorecen un grado menor de hidrogenación de olefinas, mientras que las reacciones de hidrodesulfuración no se dificultan en el mismo grado. En este documento se menciona además que, aparte de las reacciones de conversión de compuestos organosulfurados, también se produce una reacción de recombinación del producto de reacción H_2S con las olefinas remanentes, rindiendo productos relacionados con mercaptano. Dichas reacciones dificultan la obtención en el producto de contenidos suficientemente bajos en azufre sin favorecer al mismo tiempo una hidrogenación significativa de olefinas. Las altas temperaturas también dificultan la reacción de recombinación de las olefinas con H_2S .

45 En la solicitud brasileña PI BR 0202413-6 (correspondiente a la solicitud de EE. UU. 2004/0000507) del solicitante se describe la mezcla de compuestos no reactivos con el hidrógeno para favorecer la reacción de hidrodesulfuración selectiva de una materia prima del flujo de olefinas de desintegración. La mezcla favorece la dilución del hidrógeno en la reacción y minimiza la hidrogenación de olefinas sin reducir significativamente la conversión de compuestos organosulfurados, a la vez que ayuda a minimizar la reacción de recombinación reduciendo la concentración del H_2S generado en la reacción. Se ha observado también que una mayor relación de volumen de gas por volumen de materia prima se traduce en un menor contenido de azufre en el producto.

50 En cuanto a los diversos compuestos no reactivos, se observa que el deseado efecto de aumento de la selectividad se observa no solo para el nitrógeno, sino también para los diferentes compuestos diluyentes y mezclas de los mismos. También se observa que la presión global reducida no conlleva la misma selectividad de la reacción que la obtenida a partir de compuestos no reactivos, reduciendo la conversión de olefinas, pero dando lugar también al aumento del contenido de azufre del producto.

55 En la publicación internacional WO 03/085068 se describe un proceso de hidrodesulfuración selectiva en el que una materia prima mixta de flujos de nafta con un contenido superior al 5 % en masa de olefinas reacciona en las condiciones de hidrodesulfuración habituales tras ponerse en contacto con un catalizador selectivo. El proceso tiene

como objetivo reducir más del 90 % el contenido de azufre e hidrogenar menos del 60 % de las olefinas de la materia prima, siendo superior la pérdida de octanaje esperada para los flujos tratados independientemente que el obtenido a partir de flujos de nafta tratados en mezcla. El procesamiento conjunto de una mezcla de un flujo de nafta olefínica con una cantidad efectiva, entre el 10 % y el 80 % en masa de nafta no olefínica, tiene como objetivo una ganancia de al menos 0,1 en el octanaje del producto final en comparación con el procesamiento por separado de las dos materias primas. Ningún otro componente, aparte de la nafta no olefínica, se considera para su mezcla con la nafta olefínica. Puesto que los flujos de nafta normalmente tienen intervalos de destilación similares, la nafta no olefínica se integrará a la gasolina final, lo que limita la aplicación de la técnica de procesamiento conjunto en este caso.

10 En las patentes de EE. UU. N.º 6.429.170 y 6.482.314 se describe un proceso para eliminar el azufre de flujos de nafta de desintegración catalítica en una única etapa de reacción. El proceso utiliza un adsorbente reactivo regenerable a base de Ni o Co parcialmente sulfurado sobre un soporte de ZnO. El óxido de cinc absorbe el H₂S resultante de la conversión de los compuestos organosulfurados, evitando la reacción de recombinación, lo que resulta en la selectividad del proceso. La solicitud de patente de EE. UU. 2003/0232723 utiliza nitrógeno en el proceso de adsorción con un adsorbente reactivo regenerable para aumentar la selectividad, en el que la fracción molar de hidrógeno en la mezcla (H₂ + N₂) debe ser superior a 0,8.

20 Además de los procesos de etapa única descritos anteriormente, y también para suprimir las reacciones de recombinación, se han aplicado procesos de hidrosulfuración a más de una etapa de la reacción, en los que el H₂S generado en la reacción se elimina entre las etapas.

25 En la patente de EE. UU. N.º 2.061.845 se describe el uso de más de una etapa de reacción con eliminación del H₂S entre las etapas en el hidrot ratamiento de la gasolina de desintegración, dando lugar a una menor hidrogenación de olefinas y menor reducción del octanaje en comparación con el proceso de hidrot ratamiento de etapa única. En la patente de EE. UU. N.º 3.732.155 se describe el uso de dos etapas con eliminación de H₂S entre ellas y sin que la carga se ponga en contacto con el hidrógeno en la segunda etapa de la reacción.

30 En la patente de EE. UU. N.º 3.349.027 se describe el hidrot ratamiento en dos etapas de flujos de nafta olefínica, con la eliminación intermedia de H₂S y con una velocidad espacial (LHSV) alta, haciendo imposible la eliminación virtualmente de todos los mercaptanos. Los resultados sugieren que la velocidad de reacción del mercaptano es bastante alta, alcanzando rápidamente un equilibrio entre las olefinas presentes y el H₂S en el producto.

35 En la patente de EE. UU. N.º 5.906.730 se describe un proceso de hidrosulfuración en dos etapas para nafta de desintegración, con el 60-90 % del azufre de la carga de cada etapa eliminado, lo que permite la eliminación total de hasta el 99 % del azufre en el nafta original y con menos conversión de olefinas en comparación con solo una etapa de reacción. El H₂S generado en cada etapa de la reacción se elimina antes de la etapa posterior, con el fin de dificultar la formación de los mercaptanos resultantes de la recombinación de H₂S con las olefinas remanentes. En la patente de EE. UU. N.º 5.906.730 se reivindica el proceso de las etapas de la reacción a intervalos específicos de presión parcial de hidrógeno, de 0,5 a 3,0 MPag en la primera etapa y de 0,5 a 1,5 MPag en la segunda etapa. Las condiciones de presiones parciales de hidrógeno reivindicadas se alcanzan para las condiciones de presión total y las velocidades de flujo de hidrógeno típicas para la HDS de nafta de desintegración. En esta patente no se contempla ni sugiere la adición de compuestos no reactivos añadidos a la reacción destinada a reducir la hidrogenación de olefinas.

45 En la patente de EE. UU. N.º 6.231.753 se describe un proceso de hidrosulfuración en dos etapas, con más del 70 % del azufre eliminado en la primera etapa y el 80 % del azufre restante eliminado en la segunda etapa, lo que conlleva una eliminación total de más del 95 % del azufre a fin de retener las olefinas. Entre las dos etapas de la reacción se elimina el H₂S generado. Para obtener una mejor selectividad (preservación de olefinas) en comparación con procesos de dos etapas descritos previamente, se puede ver que la temperatura y la LHSV del segundo reactor son más altas que las del primero: una temperatura superior en 10°C o más, y una LHSV de al menos 1,5 veces superior.

55 En la patente de EE. UU. N.º 6.231.753, que cita la técnica previa, se describe que las unidades de hidrorrefinado preferiblemente reciclan el hidrógeno no consumido y reponen el hidrógeno consumido. En esta patente también se describe que la composición de los flujos de reposición de hidrógeno es superior al 60 % en volumen, preferiblemente superior al 80 % en volumen, siendo los componentes restantes materiales inertes como N₂, metano y similares.

- Los llamados materiales inertes citados posiblemente presentes en el hidrógeno de reposición se originan a partir de métodos de preparación de H₂. La presencia y concentración de los llamados materiales inertes dependen de la presencia o no y de la eficacia de las unidades diseñadas para la purificación del H₂ obtenido. Normalmente, el hidrógeno se produce en unidades tales como unidades de reforma con vapor, o como subproducto de la reforma catalítica de la nafta. Antes de los procesos de purificación, el flujo de hidrógeno procedente de la reforma catalítica contiene metano e hidrocarburos ligeros, mientras que el procedente de la reforma con vapor de gas natural puede contener N₂, siendo posible la presencia de N₂ en la propia material prima de reforma de gas natural en cantidades normalmente inferiores al 10 % en volumen. Los procesos empleados habitualmente en la purificación de estos flujos son adsorción, separación con membrana y adsorción con tamiz molecular (PSA, adsorción por cambio de presión), entre otros. Los llamados compuestos inertes se consideran, según los conceptos de la técnica previa, contaminantes no deseados, empleándose el hidrógeno de reposición de alta pureza para evitar la acumulación en el reciclaje del gas de la unidad de hidrorrefinado.
- 15 En la patente de EE. UU. N.º 6.231.753 no se considera la adición de compuestos no reactivos añadidos como medio de minimizar la hidrogenación de olefinas y se describe que el flujo de reposición de hidrógeno es preferiblemente de alta pureza. La cantidad de compuestos inertes presente en el medio de reacción, en caso de que el hidrógeno de reposición contenga compuestos inertes, dependerá de la velocidad del flujo de reciclaje del sistema, del consumo de hidrógeno, de la velocidad del flujo de reposición, del equilibrio en los recipientes del separador y de la presencia o no de un tratamiento adicional del gas de reciclaje para la eliminación de H₂S, el cual puede eliminar también una parte de los compuestos inertes.

En la solicitud de patente de EE. UU. N.º 2003/0217951 se describen dos etapas de reacción con la eliminación intermedia de H₂S. Este proceso difiere del de las patentes citadas previamente en que se convierte más del 90 % del azufre en la primera etapa y la velocidad de la reacción en la segunda etapa es más lenta que la de la primera etapa. Se puede obtener una velocidad de reacción más lenta a una temperatura menor que la de la primera etapa.

En la patente de EE. UU. N.º 6.736.962 e describe un proceso en dos etapas para la eliminación de azufre, con una etapa intermedia de eliminación de H₂S entre ellas. Se procesa una nafta olefínica previamente hidrosulfurada, que contiene menos de 30 mg/kg de compuestos de azufre no mercaptídicos, mientras se pone en contacto un catalizador junto con un gas de purga, en dos posibles condiciones. Cuando el gas de purga es hidrógeno, el catalizador de la segunda etapa es un óxido irreducible (meramente un soporte, sin actividad de hidrogenación). Cuando el gas de purga es un compuesto gaseoso, como He, N₂, Ar, CH₄, gas natural, gas ligero y mezclas de los mismos que no contienen hidrógeno, el catalizador de la segunda etapa es un óxido metálico del grupo VIII B estimulado por un óxido metálico del grupo VIB de soporte (catalizador de hidrorrefinado). La invención no contempla mezclas de un gas de purga e hidrógeno.

Las condiciones típicas para cada etapa de la reacción en los procesos de HDS son: presiones que oscilan de 0,5 a 4,0 MPag, preferiblemente de 2,0 a 3,0 MPag; temperaturas que oscilan de 200 a 400°C, preferiblemente de 260 a 340°C; una velocidad espacial (volumen procesado por hora por volumen de catalizador), o LSHV, de 1 a 10 h⁻¹; una tasa de volumen de hidrógeno por volumen de carga procesado que oscila de 35 a 720 Nm³/m³; y una pureza de hidrógeno normalmente superior al 80 %, y preferiblemente superior al 90 %.

En la literatura también se indica que cuando se elimina el H₂S entre las etapas de la reacción, la concentración de H₂S en la toma de la segunda etapa debe ser preferiblemente inferior al 0,05 % en volumen (500 ppmv) o, más preferiblemente, la concentración de H₂S en el gas producido por el segundo reactor debe ser inferior al 0,05 % en volumen, de modo que puede ser reciclado de nuevo para el primer reactor no tratado.

En la solicitud brasileña PI BR 0502040-9 del solicitante se describe un proceso de hidrosulfuración selectivo de flujos de nafta olefínica en el que dicho proceso comprende dos etapas de reacción en las que la materia prima se pone en contacto con hidrógeno y al menos con un compuesto añadido no reactivo. El H₂S generado se elimina, de modo que la concentración del mismo en la entrada del reactor no favorece la recombinación a mercaptanos. Pudo observarse que el uso de compuestos no reactivos añadidos en ambas etapas daba lugar a una mayor selectividad que los procesos de la técnica previa, en los que se realizaban dos etapas de reacción con compuesto no reactivo añadido. Inesperadamente, el uso de un compuesto no reactivo solo en la segunda etapa daba lugar a una selectividad aún mayor que la adición en las dos etapas. No obstante, esta publicación considera el uso del mismo catalizador en ambas etapas de la reacción.

En la patente de EE. UU. N.º 6.692.635 se describe un proceso de hidrodesulfuración selectivo en dos etapas para flujos de nafta olefinico con diferentes catalizadores en cada etapa. El catalizador de la primera etapa contiene metales del grupo VI-B (preferiblemente Mo o W) y del grupo VIII (preferiblemente Co o Ni) en soporte de alúmina o sílice-alúmina o incluso otros sólidos porosos como magnesia, sílice u óxido de titanio, tal cual o mezclados con alúmina o sílice-alúmina, dirigido a la hidrogenación de compuestos tiofénicos para compuestos más fácilmente desulfurizables, así como la eliminación de una parte de los compuestos de azufre. El segundo catalizador va dirigido a la descomposición de compuestos de azufre y se selecciona entre el grupo de Ni, Co, Fe, Mo o W, siendo importante controlar el grado de sulfuración del catalizador. El grado de sulfuración del Ni en soporte de alúmina, como se describe en la patente de EE. UU. N.º 2.273.297, altera la selectividad de la reacción favoreciendo más o menos la hidrogenación en perjuicio de la desulfuración, siendo posible mantener una actividad de desulfuración significativa a un nivel de actividad de hidrogenación más baja.

En las patentes sobre adsorción reactiva, patentes de EE. UU. N.º 6.429.170 y 6.482.314 citadas anteriormente, también se hace uso de la naturaleza del grado de sulfuración del níquel para disminuir la actividad de hidrogenación.

En la solicitud de patente de EE. UU. US 2004/0026298 también se describe un proceso de hidrodesulfuración de nafta de desintegración en un lecho múltiple, en el que el contenido en metales del catalizador del segundo lecho es del 10 al 95 % más bajo que el catalizador del primer lecho. Ambos son catalizadores del grupo VIII y del grupo VI-B, preferiblemente con soporte en alúmina, y pueden incluso tener del 1,0 al 3,0 % en masa de aditivos depositados como metales alcalinos u óxidos de metales alcalinos o fósforo.

El documento US 2006/0096893 se refiere a un proceso en dos etapas para la hidrodesulfuración selectiva de una nafta que contiene olefinas y compuestos organosulfurados, en el que se usa el mismo catalizador en ambas etapas de la reacción.

El documento WO 03/099963 describe un proceso de hidrodesulfuración realizado en dos zonas de reacción sin etapa de eliminación de H₂S intermedia. El segundo catalizador de hidrodesulfuración contiene un nivel más bajo de metales catalíticos que el primer catalizador de hidrodesulfuración.

El documento US 6 231 753 se refiere a un proceso de dos etapas para la hidrodesulfuración, en el que se usa el mismo catalizador en ambas etapas de la reacción.

En el documento US 5 968 347 se describe un proceso para realizar el hidrotreatmento de una materia prima de hidrocarburo líquido.

El documento EP 0 755 995 se refiere a un proceso en dos etapas para la desulfuración de gasolina de desintegración catalítica.

También se ven múltiples procesos en la técnica, lo que indica la importancia y las dificultades inherentes a los procesos selectivos para la eliminación de azufre de flujos de nafta olefinica.

En consecuencia, existe aún la necesidad de un proceso de hidrodesulfuración catalítica capaz de reducir el contenido en azufre de las cargas de nafta FCC al máximo, con la mínima hidrogenación de las olefinas.

RESUMEN DE LA INVENCION

En general, la presente invención se dirige a un proceso de hidrodesulfuración selectiva de un flujo de nafta que contiene compuestos organosulfurados y olefinas, teniendo como objetivo este proceso reducir el contenido en azufre de dicho flujo, minimizando al mismo tiempo la hidrogenación de olefinas en dicha materia prima de nafta.

La invención proporciona un proceso para la hidrodesulfuración selectiva de flujos de nafta que contienen olefinas y compuestos organosulfurados, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

a) poner en contacto dicha materia prima de nafta con un contenido en olefinas en el intervalo del 20 al 50 % en masa y azufre en el intervalo de 200 a 7000 mg/kg en una primera etapa de la reacción, en condiciones de hidrodesulfuración que comprenden una temperatura de 200 a 420°C, una presión de 0,5 a 5,0 MPag y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹, en un reactor cargado con un catalizador de hidrorrefinado sulfurado, con un

flujo de hidrógeno y, opcionalmente, al menos un compuesto no reactivo añadido seleccionado a partir de nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos C₁ a C₄ saturados y limitar el H₂S en la entrada del reactor a no más del 0,1 % en volumen, para obtener un efluente;

5 b) eliminar el H₂S del efluente de la primera etapa de la reacción para obtener una nafta parcialmente hidrodesulfurada; y

c) dirigir dicha nafta obtenida en el paso b) hacia una segunda etapa de reacción, en un reactor cargado con un catalizador sulfurado de hidrorrefinado, en condiciones de hidrodesulfuración que comprenden una temperatura de
10 200 a 420°C, una presión de 0,5 a 5,0 MPag y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹, y poner en contacto dicha nafta parcialmente hidrodesulfurada con un flujo que es una mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido seleccionado a partir de nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos C₁ a C₄ saturados, y limitar el H₂S en la entrada del reactor a no más de 0,5 % en volumen; en el que:

15 el catalizador de hidrorrefinado de la primera etapa de la reacción es diferente y está compuesto de un catalizador más activo para HDS que el catalizador de hidrorrefinado de la segunda etapa de la reacción;

el catalizador de hidrorrefinado de la primera etapa de la reacción es CoMo en soporte de alúmina y el catalizador de hidrorrefinado de la segunda etapa de la reacción es CoMo en soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina;

20

la fracción de H₂ en la mezcla de H₂ y, opcionalmente, al menos un compuesto no reactivo añadido en la primera etapa de la reacción es igual o superior a la fracción de H₂ de la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido en la segunda etapa de la reacción; y

25 el catalizador de hidrorrefinado de la primera etapa de la reacción es más activo que el catalizador de hidrorrefinado de la segunda etapa de la reacción porque es necesario para obtener la misma conversión de azufre y las mismas condiciones de hidrorrefinado, la temperatura es inferior a la del catalizador de hidrorrefinado de la segunda etapa de la reacción para obtener el mismo contenido en azufre cuando se procesa la misma materia prima de nafta.

30 De este modo, la invención proporciona un proceso de hidrodesulfuración que preserva las olefinas y da lugar a flujos de nafta olefínica hidrodesulfurada, de forma ventajosa, a través del uso de al menos un compuesto no reactivo añadido en la mezcla con el hidrógeno en distintos catalizadores y condiciones optimizadas de la reacción de hidrodesulfuración en dos etapas.

35 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La FIGURA 1 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto en la segunda etapa de hidrodesulfuración, de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas de una materia prima de nafta que se ha desulfurado previamente en una primera etapa de la reacción sobre un
40 catalizador de HDS más activo en presencia de un flujo de hidrógeno (descrito más adelante en el ejemplo 1), con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 5 a 8.

La FIGURA 2 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto en la segunda etapa de hidrodesulfuración, de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas de una materia prima de nafta que se ha desulfurado previamente en una primera etapa de la reacción sobre un
45 catalizador de HDS más activo en presencia de un flujo de hidrógeno y un flujo de nitrógeno (descrito más adelante en el ejemplo 2), con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 9 a 12.

La FIGURA 3 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto en la segunda etapa de hidrodesulfuración, de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas de una materia prima de nafta que se ha desulfurado previamente en una primera etapa de la reacción sobre un
50 catalizador de HDS menos activo en presencia de un flujo de hidrógeno (descrito más adelante en el ejemplo 3), con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 13 a 16.

55 La FIGURA 4 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto en la segunda etapa de hidrodesulfuración, de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas de una materia prima de nafta que se ha desulfurado previamente en una primera etapa de la reacción sobre un catalizador de HDS menos activo en presencia de un flujo de hidrógeno y un flujo de nitrógeno (descrito más

adelante en el ejemplo 4), con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 17 a 20.

La FIGURA 5 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto en la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno en la primera etapa de la reacción sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas en la segunda etapa de hidrodesulfuración, empleándose un catalizador de HDS más activo y un flujo de hidrógeno puro en la segunda etapa de la reacción, con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 5, 9, 13 y 17.

La FIGURA 6 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno en la primera etapa de la reacción sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas en la segunda etapa de hidrodesulfuración, empleándose un catalizador de HDS más activo y un flujo equimolar de hidrógeno y nitrógeno en la segunda etapa de la reacción, con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 6, 10, 14 y 18.

La FIGURA 7 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno en la primera etapa de la reacción sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas en la segunda etapa de hidrodesulfuración, empleándose un catalizador de HDS menos activo y un flujo de hidrógeno puro en la segunda etapa de la reacción, con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 7, 11, 15 y 19.

La FIGURA 8 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto de la naturaleza del catalizador y de la presencia de nitrógeno en la primera etapa de la reacción sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas en la segunda etapa de hidrodesulfuración, empleándose un catalizador de HDS menos activo y un flujo equimolar de hidrógeno y nitrógeno en la segunda etapa de la reacción, con eliminación del H₂S entre las dos etapas, según los ejemplos 8, 12, 16 y 20.

La FIGURA 9 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto de la naturaleza del catalizador y la presencia de nitrógeno en ambas etapas de la reacción sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas, según los ejemplos 8, 10, 14 y 18.

La FIGURA 10 adjunta es una gráfica en la que se ilustra el efecto de la naturaleza del catalizador y la presencia de nitrógeno en ambas etapas de la reacción sobre la hidrodesulfuración y la hidrogenación de olefinas, según los ejemplos 17, 6, 7 y 8.

La FIGURA 11 adjunta es una gráfica en la que se ilustra, a efectos de comparación, la técnica previa de hidrodesulfuración en una etapa, con o sin la adición de un compuesto no reactivo, en un catalizador de HDS más activo o menos activo, según los ejemplos 21, 22, 23 y 24.

La FIGURA 12 adjunta es una gráfica en la que se ilustra, a efectos de comparación, la técnica previa de hidrodesulfuración en dos etapas, sin la adición de un compuesto no reactivo, en un catalizador de HDS más y/o menos activo, según los ejemplos 5, 7, 13 y 15.

La FIGURA 13 adjunta es una gráfica en la que se ilustra, a efectos de comparación, la técnica previa de hidrodesulfuración en dos etapas, con la adición de un compuesto no reactivo en ambas etapas, en un catalizador de HDS más y/o menos activo, según los ejemplos 10, 12, 18 y 20.

La FIGURA 14 adjunta es una gráfica en la que se ilustra en relación con la presente invención, el proceso de hidrodesulfuración en dos etapas con la adición de un compuesto no reactivo a ambas etapas de la reacción, y un catalizador de HDS más activo en la primera etapa, en el que la concentración de H₂ es más alta en la primera que en la segunda etapa, y un modo adicional de la presente invención en el que el H₂ solo se usa en la primera etapa de la reacción, según los ejemplos 25 y 8.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso de hidrodesulfuración catalítica en dos etapas de reacción de una materia prima de nafta que contiene olefinas y compuestos organosulfurados con un flujo de reposición compuesto por una mezcla de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo añadido. El H₂S se elimina del efluente de la primera etapa y se recupera la nafta olefínica hidrodesulfurada, cuyo contenido en azufre se reduce más del 90 % en masa, al tiempo que se hidrogena como máximo el 40 % en masa de las olefinas de la materia prima.

Según la invención, una etapa de reacción indica un lecho catalítico o conjunto de lechos catalíticos o un reactor o conjunto de reactores antes o después de la etapa de eliminación del H₂S generado en la reacción.

- 5 A lo largo de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, las expresiones «catalizadores más activos» o «catalizadores de HDS más activos» y «catalizador menos activo » o «catalizador de HDS menos activo» indican que, en las mismas condiciones de reacción y la misma materia prima, un catalizador de HDS más activo proporciona mayor conversión de azufre que el catalizador de HDS menos activo.
- 10 Además, las expresiones «más activo» y «menos activo» se refieren siempre a la actividad de hidrodesulfuración (HDS). El catalizador de HDS más activo es CoMo en soporte de alúmina, mientras que el catalizador de HDS menos activo es CoMo en soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina. El «catalizador de HDS más activo» proporciona mayor hidrodesulfuración que el «catalizador de HDS menos activo». Esto equivale a decir que, para la misma materia prima y la misma eliminación de azufre, mientras que la LHSV, la relación gas/materia prima y la presión se mantienen tal cual, el catalizador más activo requiere menos temperatura que el menos activo.
- 15

Aún según la invención, la expresión «selectividad» significa alcanzar los contenidos de azufre deseados del producto con la hidrogenación más baja posible de las olefinas.

- 20 Las materias primas útiles para el proceso de la invención son flujos de nafta olefínica que contienen compuestos organosulfurados que incluyen, pero sin limitaciones: flujos de nafta de desintegración catalítica, flujos de nafta catalítica fraccionados, sus fracciones ligera y pesada, cortes estrechos, flujos de nafta y sus fracciones previamente hidrogenadas para la eliminación de dienos y flujos de nafta de coquización retardada, entre otros.
- 25 La materia prima para el proceso de la presente invención son flujos de nafta olefínica con un contenido en olefinas que oscila del 20 % al 50 % en masa y un contenido en azufre que oscila de 200 a 7000 mg/kg. El contenido en olefinas de los flujos de nafta obtenidos a partir de unidades de desintegración catalítica oscila frecuentemente del 25 % al 35 % en masa, mientras que el contenido en azufre oscila de 1000 a 1500 mg/kg.
- 30 En términos prácticos, contenidos inferiores a 300 ppm, preferiblemente inferiores a 200 ppm de azufre en la materia prima pueden eliminarse hasta niveles bastante bajos en solo una etapa de la reacción. Normalmente se obtienen flujos de nafta de menos de 200 ppm de azufre cuando se realiza alguna eliminación de azufre en la materia prima FCC (por ejemplo, hidrotratamiento de gasoil).
- 35 Los flujos de nafta olefínica también pueden contener dienos que no son deseables para el proceso cuando están presentes en contenidos superiores a 1,0 g I₂/100 g. En este caso, la materia prima debe someterse a un proceso de hidrogenación selectiva en condiciones de baja severidad para hidrogenar los dienos solo con el fin de evitar la acumulación de coques en los intercambiadores térmicos y hornos anteriores al reactor de hidrodesulfuración de la primera etapa, o en la parte superior del reactor.
- 40 La presente invención comprende una reacción en dos etapas, en las condiciones habituales del proceso de hidrodesulfuración y relaciones volumétricas habituales o inferiores relativas a la materia prima. El hidrógeno de la segunda etapa se mezcla al menos con un compuesto no reactivo añadido para reponer un flujo que entra en el reactor a una temperatura que es preferiblemente superior a la del punto de rocío de la mezcla.
- 45 Los compuestos no reactivos se seleccionan entre nitrógeno, gases nobles o hidrocarburos saturados (de C₁ a C₄), solos o mezclados en cualquier cantidad.
- Para los fines de la invención, la composición de los compuestos no reactivos añadidos debe incluir al menos el 90 % en volumen de compuestos no reactivos en las condiciones de hidrodesulfuración del proceso.
- Aún más, el contenido en azufre de dichos compuestos no reactivos añadidos es inferior a 500 ppm y el contenido de olefinas es inferior al 10 % en masa.
- 55 Para cada etapa de la reacción de hidrodesulfuración se emplean los catalizadores descritos anteriormente.

Los catalizadores que contienen óxidos CoO y MoO₃ proporcionan mejor capacidad de desulfuración que los óxidos NiO y MoO₃, lo que da lugar a una menor hidrogenación de olefinas para el mismo grado de hidrodesulfuración. Los

óxidos se soportan en el sólido poroso como se describe anteriormente.

Puede incluso considerarse una mezcla de varios catalizadores de hidrorrefinado en los reactores de hidrodesulfuración, así como el uso de catalizadores usados que se han desactivado por el uso previo en una unidad de hidrorrefinado diferente.

El contenido en metales del grupo VIB y el grupo VIII como óxidos en el soporte catalítico está generalmente en el intervalos del 5 al 30 % en masa.

- 10 Otra opción de la presente invención se refiere al uso de más de un catalizador en cada etapa de reacción. En este caso, la actividad resultante de la mezcla o secuencia de catalizadores en la primera etapa de la reacción debe ser superior a la de la segunda etapa de la reacción. De este modo, la actividad HDS del reactor que contiene dicha secuencia o mezcla de catalizadores equivalente al reactor o conjunto de reactores de la primera etapa debe ser superior a la actividad HDS del reactor que contiene dicha secuencia o mezcla de catalizadores equivalente a la
- 15 segunda etapa de la reacción. Así, la eliminación del azufre mediante la combinación de catalizadores en la primera etapa de la reacción debe ser superior a la conversión de azufre mediante la combinación de la segunda etapa de la reacción, siendo la materia prima la misma nafta FCC en las mismas condiciones de proceso.

- Los catalizadores de la primera y segunda etapa de la reacción tienen actividad distinta. Por actividad distinta se entiende que, en las mismas condiciones de prueba y para la misma materia prima, un catalizador proporciona mayor conversión de compuestos de azufre que otro, el catalizador de actividad HDS más baja. La menor actividad de un catalizador en relación con otro significa que la temperatura de reacción debe ser superior para un mismo nivel de eliminación de azufre, manteniéndose el nivel de LHSV, la presión y la relación H₂/materia prima y gas/materia prima. Los catalizadores están formados de CoMo sulfurado con soporte de sólidos porosos distintos
- 25 idóneos, como se describe anteriormente.

En la presente invención se pueden emplear varias disposiciones de catalizadores con actividad mayor y menor en la primera y segunda etapa de la reacción.

- 30 Es bien conocido que el menor contenido en metales en un catalizador reduce su actividad de hidrogenación y HDS. Se sabe además que el soporte también influye en la actividad del catalizador, reduciendo la actividad HDS los soportes de menor acidez o menor área superficial. La disminución de la actividad se traduce en la necesidad de una reacción a mayor temperatura para el mismo nivel de HDS. De este modo, las condiciones previstas en la presente invención incluyen, pero sin limitaciones, las configuraciones descritas a continuación para obtener un
- 35 catalizador de actividad HDS superior en la primera etapa de la reacción en comparación con el catalizador de la segunda etapa de la reacción.

- El catalizador de la primera etapa de la reacción puede tener un contenido en metales más alto que el catalizador de la segunda etapa de la reacción. El catalizador de la primera etapa de la reacción tiene un soporte más ácido (alúmina) que el soporte del catalizador de la segunda etapa de la reacción (sólido poroso de óxidos mixtos de Al₂O₃ y de MgO). Los diferentes niveles de acidez del catalizador de la primera y segunda etapa de la reacción pueden ser consecuencia de la adición de aditivos en el soporte o el catalizador, tales como óxidos metálicos alcalinos del grupo I y/o óxidos metálicos alcalinotérreos del grupo II.
- 40

- 45 Las diferentes actividades pueden ser consecuencia también de la naturaleza de la alúmina usada como soporte; diversas fases de alúmina de transición con otras fases aparte de γ -Al₂O₃, como δ - o θ -Al₂O₃, siendo resultado estas fases del calentamiento de hidratos de alúmina.

- También pueden usarse otros aluminatos. Uno de los catalizadores puede haber sido tratado previamente usando métodos de la técnica previa para favorecer la coquización, reduciendo así la actividad de dicho catalizador.
- 50

- Se hace así aparente para los expertos que se pueden emplear en la presente invención diversas combinaciones entre las diferentes formas de obtener catalizadores de distinta actividad siempre que el catalizador de la primera etapa de la reacción tenga más actividad HDS que el catalizador de la segunda etapa o, de una forma equivalente, que el catalizador de la segunda etapa de la reacción tenga menos actividad HDS que el de la primera etapa de la reacción.
- 55

La citada combinación para reducir o aumentar la actividad tiene como resultado, por ejemplo, que el primer

catalizador sea un catalizador de CoMo de hidrorrefinado con soporte de alúmina que contiene sílice, y el segundo, un catalizador de CoMo de menor contenido en metales con soporte de óxido mixto de magnesia y de alúmina, opcionalmente con la adición de un metal alcalinotérreo del grupo II en el catalizador.

- 5 En un modo de la invención, cada etapa de la reacción comprende uno o más catalizadores de hidrorrefinado, y cada uno puede comprender una o más secciones de la reacción.

En otro modo de la invención, hay una inyección de H₂ o de una mezcla de H₂ y un compuesto no reactivo añadido, o solo del compuesto no reactivo añadido entre las etapas de la reacción. Aparte de la adición del flujo gaseoso, una parte de la materia prima o de los productos puede añadirse entre las etapas de la reacción. La adición de flujos entre las etapas de la reacción tiene como objeto reducir la temperatura de reacción antes de que las mezclas alcancen la siguiente sección de la reacción. Es bien conocido que la reacción de hidrogenación es exotérmica. Si la temperatura del producto no se controla, la hidrogenación de olefinas puede ser excesiva y pueden formarse puntos calientes en el reactor.

10
15 Preferiblemente, la presencia de al menos un compuesto no reactivo inhibe la hidrogenación de olefinas y acomodar el calor generado en la reacción, con el fin de limitar el aumento de temperatura.

Las condiciones de la reacción de hidrodesulfuración son: temperatura en el intervalo de 200 a 420°C, presión en el intervalo de 0,5 a 5,0 MPag y velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹.

20
25 Las altas temperaturas aumentan la eficiencia de la hidrodesulfuración ya que se dificulta la reacción de recombinación del H₂S y las olefinas remanentes, dando lugar las temperaturas muy altas (>420°C) a una desactivación acelerada del catalizador. En la presente invención, el intervalo promedio de temperatura deseado en el medio de reacción oscila de 200 a 420°C, preferiblemente de 240 a 380°C y más preferiblemente de 260 a 320°C.

El calor liberado de la hidrogenación de olefinas, una reacción no deseable en este proceso, causa un aumento de la temperatura del reactor. Puede ser necesario más de un lecho de catalizador dependiendo de la cantidad de calor liberada, así como la inyección de hidrógeno o la inyección de hidrógeno y el flujo de compuestos no reactivos a temperatura más baja entre dos lechos, con el fin de reducir la temperatura antes del lecho posterior. Si son necesarios dos lechos, estos pueden también separarse en más de un reactor.

30
35 Preferiblemente, las condiciones del proceso se optimizan para obtener un bajo grado de hidrogenación de olefinas y, en consecuencia, una baja liberación de calor. Este resultado se obtiene de forma ventajosa mediante la presencia de compuestos no reactivos añadidos que inhiben la hidrogenación de olefinas y proporcionan además mejor capacidad de acomodación del calor generado en el medio de reacción.

Con respecto a la presión, cuanto más alta es la presión mayor es la hidrogenación de olefinas, lo que se traduce en un proceso menos selectivo. Sin embargo, presiones bastante bajas, inferiores a 1,0 MPag, conllevan una conversión reducida de los compuestos organosulfurados, incluso si dicho flujo de compuestos no reactivos e hidrógeno añadidos a la nafta contiene H₂ puro (compuesto no reactivo bajo o ausente). De esta forma, la presión en los reactores de hidrodesulfuración es más preferiblemente seleccionada en el intervalo de 1,0 a 3,0 MPag o incluso más preferiblemente de 1,5 a 2,5 MPag.

45 La adición combinada de compuestos no reactivos con la HDS en dos etapas y la eliminación de H₂S se puede realizar según diferentes disposiciones. De este modo, la adición de compuestos no reactivos se puede llevar a cabo en ambas etapas o en la etapa final (segunda) de la reacción.

Podría esperarse que la mera adición de compuestos no reactivos en una o varias etapas del proceso de HDS de nafta en dos etapas de la técnica previa resultaría en una ganancia de selectividad. No obstante, los ejemplos descritos más adelante ilustran que la adición de compuestos inertes o no reactivos en la etapa inicial solo conduciría a niveles iguales o más bajos de selectividad en comparación con la de los procesos de la técnica previa, sin ninguna ventaja ni ganancia. Incluso, las combinaciones específicas de catalizadores de diferente actividad y la adición de un compuesto no reactivo en las dos etapas de la reacción conducen a ganancias de selectividad superiores a las descritas en la literatura. La adición de compuestos no reactivos en ambas etapas de la reacción o solo en la segunda etapa, con el catalizador de HDS más activo en la primera etapa, y el catalizador de HDS menos activo en la segunda etapa de la reacción, proporciona ganancias importantes con respecto a la técnica previa.

Es bien conocido que el uso de un catalizador de la técnica previa de menor actividad, como uno con soporte de un óxido poroso básico, tiene como resultado ganancias de selectividad cuando se aplica a un proceso de reacción en dos etapas. De este modo, se espera que el uso del catalizador selectivo de menor actividad, en ambas etapas de la reacción de lugar a una ganancia de selectividad adicional. Sin embargo, los ejemplos muestran que el uso de catalizadores de menor actividad solo en la primera etapa de la reacción da lugar a una menor selectividad.

Incluso se encontró sorprendentemente que la adición de compuestos no reactivos solo en la segunda etapa, con el catalizador de mayor actividad como se describe anteriormente en la primera etapa de la reacción, y el catalizador de menor actividad como se describe anteriormente en la segunda etapa, proporcionaba una ganancia respecto a la adición de compuestos no reactivos en ambas etapas.

Sin deseo de limitar el alcance de la presente invención, es posible explicar las ganancias de selectividad para la HDS.

La limitación del contenido en H_2S en la entrada de cada etapa de la reacción y, en consecuencia en la salida, limita la reacción de recombinación de H_2S con las olefinas remanentes, con el fin de reducir el contenido en azufre del producto final.

La ganancia de selectividad se logra a través de: (i) la reducción del contenido en H_2S a la entrada de cada reactor o etapa de reacción, lográndose esto mediante la eliminación del H_2S en el flujo de hidrógeno y poniendo en contacto al menos un compuesto no reactivo añadido con la materia prima de olefinas; y (ii) la separación de una etapa de reacción a dos etapas de reacción, más la eliminación del H_2S intermedio.

La máxima reducción de la reacción de recombinación no deseada podría lograrse empleando más etapas de reacción y eliminando el H_2S generado antes de la siguiente etapa. El uso de más de dos etapas de reacción es, sin embargo, menos práctico desde el punto de vista industrial. Al final de cada etapa de reacción hay siempre un contenido de H_2S resultante de la conversión de los compuestos sulfurados de la materia prima y, por tanto, de la recombinación.

Se cree que otra forma de reducir la reacción de recombinación aparte de la reducción del contenido en H_2S en la entrada de cada etapa es reducir la concentración de H_2S a través de métodos alternativos.

Entre los posibles métodos para este fin se incluyen la reducción de la presión total y el aumento de la relación H_2 /materia prima. La presión reducida conduciría a una menor concentración de H_2S . No obstante, la conversión del azufre tiofénico también disminuiría (a través de la reducción del compuesto sulfurado y la concentración de hidrógeno y del tiempo de residencia en el reactor), reduciendo la eliminación global de azufre.

El mero aumento de la relación H_2 /materia prima tiende a dar lugar a un menor contenido en azufre en el producto, aunque, mediante el aumento de la concentración de hidrógeno, la hidrogenación de olefinas también aumenta considerablemente.

Por otro lado, la presente invención, en función de la eliminación de una gran cantidad del H_2S formado por la separación de la reacción en dos etapas, más la adición de un compuesto no reactivo como una sustitución de H_2 , hace posible reducir la concentración de H_2S , dificultando al mismo tiempo la hidrogenación de olefinas mediante la reducción de la concentración de H_2 .

La presencia del catalizador de más actividad en la primera etapa de la reacción hace posible obtener suficiente eliminación de azufre con una baja conversión de olefinas, en presencia o no de un compuesto no reactivo añadido. La suficiente eliminación de azufre en la primera etapa de la reacción se traduce en la obtención de contenidos en azufre de tal forma que, tras la eliminación de H_2S , los contenidos de azufre recombinante en la primera etapa y en la etapa final de la reacción no son significativos para los objetivos deseados de conversión del azufre (por debajo de 100 ppm de azufre). En términos prácticos, los contenidos en azufre suficientes de la primera etapa de la reacción son del orden de 200 ppm, preferiblemente 150, más preferiblemente menos de 150 ppm. Los ejemplos 1 a 4 ilustran que el catalizador de mayor actividad permitía, al mismo nivel de HDS que el catalizador de actividad menor, obtener compuesto sulfurados distintos a los presentes en la materia prima, convirtiéndose compuestos tiofénicos en azufre mercaptídico o especies hidrogenadas.

De este modo, los ejemplos ilustrativos descritos más adelante hacen posible determinar el aumento de la

selectividad de la HDS tras la adición de un compuesto no reactivo a ambas etapas de la reacción.

Aún a partir de los ejemplos descritos más adelante, es posible observar una mejora de la selectividad usando la combinación entre dos etapas de reacción, diferentes catalizadores en cada etapa de la reacción y la adición de 5 compuestos no reactivos.

Los ejemplos descritos más adelante muestran que la solución de la presente invención, separando la reacción en dos etapas, utilizando diferentes catalizadores en cada etapa, reduciendo la concentración de H₂S en la entrada de cada etapa y utilizando la inyección de un compuesto no reactivo en ambas etapas o solo en la etapa final 10 (segunda), permite mayores niveles de selectividad que los obtenidos en los procesos de la técnica previa. Por técnica previa se entiende HDS en dos etapas con H₂ puro y al menos un compuesto no reactivo añadido en una o ambas etapas de la reacción y los mismos catalizadores en ambas etapas de la reacción.

En caso de adición de un compuesto no reactivo a ambas etapas de la reacción, es posible utilizar composiciones 15 similares de H₂ + compuestos no reactivos en ambas etapas de reacción, o varias composiciones, con relación molar H₂/(H₂ + compuesto no reactivo) más alta en la primera etapa de la reacción que en la segunda etapa de la reacción.

Según los ejemplos ilustrativos, es razonable asumir que se experimentará mayor selectividad con una actividad 20 más alta en la primera etapa de la reacción, de modo que se convertirán especies de azufre tiofénico, observándose una actividad más baja en la etapa final de la reacción.

Son métodos de la presente invención para lograr este objetivo el uso del catalizador de mayor actividad en la primera etapa de la reacción, el catalizador de menor actividad en la segunda etapa de la reacción y la fracción más 25 alta de H₂ en la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido en la primera etapa de la reacción que en la segunda etapa de la reacción. O incluso, la adición de al menos un compuesto no reactivo solo a la etapa final de la reacción.

Los intervalos típicos son, para la primera etapa de la reacción, la relación molar H₂/(H₂ + compuesto no reactivo) 30 entre 0,2 y 1,0 y entre 0,2 y 0,7 para la segunda etapa de la reacción. Un intervalo preferido es 1,0 para la primera etapa de la reacción (hidrógeno sin la adición de un compuesto no reactivo) y entre 0,3 y 0,6 para la segunda etapa de la reacción.

Merece la pena observar que la tecnología de la técnica previa considera la adición de compuestos no reactivos, sin 35 hidrógeno, a una segunda etapa de tratamiento, similar a la segunda etapa de la reacción descrita en este documento. Sin embargo, la parte de compuestos tiofénicos que no reaccionaron en la primera etapa de la reacción no se convertirán, y no es posible lograr los bajos contenidos en azufre deseados obtenidos según la presente invención, como se describe en los ejemplos que aparecen más adelante.

40 Se pueden utilizar varias disposiciones del proceso para la ejecución industrial de la invención. La configuración habitual de las unidades de hidrorrefinado implica el reciclaje del hidrógeno no reactivo tras un separador de alta presión. Para el reciclaje del hidrógeno se añade hidrógeno de reposición, para mantener la presión de la unidad al nivel deseado, reponiendo el hidrógeno consumido en las reacciones, perdido en las etapas de eliminación de H₂S y disuelto en el producto líquido (en los separadores de gas y líquido).

45 Para las dos etapas de la reacción se conocen varias disposiciones que implican operaciones de gas de reciclaje diferentes en cada etapa o solo un reciclaje, en el que el gas de salida de una etapa de la reacción alimenta a otra etapa de la reacción.

50 En caso de operaciones de reciclaje independientes en cada etapa de la reacción, se recicla el gas de reciclaje de cada etapa, más el hidrógeno de reposición, hacia la entrada de dicha etapa de la reacción. Según los contenidos en H₂S y azufre de la materia prima de cada etapa de la reacción, la eliminación de H₂S se puede realizar de varias formas. En caso de un único reciclaje, y en caso de que el contenido en azufre de la materia prima de la segunda etapa sea bajo, el H₂S del gas de salida de la segunda etapa puede estar a un nivel bajo que no causa ningún 55 problema de recombinación y, de este modo, es dirigido directamente a la primera etapa de la reacción. Puesto que en la primera etapa de la reacción el contenido en azufre es más alto, se requerirá eliminar el H₂S del producto gaseoso o líquido para dirigirlo a la segunda etapa de la reacción.

Las modificaciones adicionales posibles concebidas por los expertos son, en caso de operaciones de gas de reciclaje independientes, solo una o dos unidades para la eliminación de azufre del gas. En caso de operaciones de gas de reciclaje independientes, con un pequeño contenido en azufre en la materia prima de la segunda etapa, el H₂S logrado en el reciclaje puede ser pequeño y no causar ningún problema de recombinación, requiriéndose una
5 única etapa de eliminación de H₂S (en el gas de reciclaje de la primera etapa).

Disposiciones similares pueden ser evidentes para los expertos con el fin de favorecer las reacción en dos etapas en presencia de al menos un compuesto no reactivo añadido, en las condiciones reivindicadas en la presente invención. Aparte de la inyección de H₂ de reposición, también se requiere la inyección de compuestos no reactivos de
10 reposición perdidos por solubilidad en los productos o en las etapas de eliminación de azufre.

En caso de inyección de flujos de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido, el control para el mantenimiento de las condiciones deseadas se obtiene mediante el mantenimiento de la presión de la unidad y el mantenimiento de la fracción de H₂ deseada en la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido.
15

Además de la inyección de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido por separado, es posible añadir ambos compuestos en el mismo flujo o al menos parte del compuesto no reactivo junto con el hidrógeno.

De este modo, algunos procesos para producir H₂ llevan a obtener, por ejemplo, H₂ contaminado con los llamados
20 compuestos inertes como N₂, metano o etano. Sin embargo, las pérdidas de solubilidad del H₂ y de estos compuestos son diferentes y sería posible controlar en condiciones arbitrarias las composiciones de reciclaje, estando estas en función del grado de consumo de H₂ y de la pérdida de compuesto no reactivo o inerte. Dicha práctica no es deseable, puesto que no se proporcionan los métodos completos para el mantenimiento de las condiciones operativas en las condiciones deseadas.
25

En caso de composiciones similares de la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido en una etapa de la reacción, el gas de salida de la primera etapa, en caso de que los compuestos no reactivos no se puedan condensar, tras la eliminación del H₂S del efluente, puede alimentar la segunda unidad y a su vez se puede reciclar para la primera etapa de la reacción. En caso de que el contenido en azufre de la materia prima de la segunda etapa sea bajo, el contenido en azufre del gas de salida de la segunda etapa de la reacción no debe tenerse en cuenta
30 necesariamente para el límite superior del contenido en H₂S al comienzo de la primera etapa de la reacción, 0,1 % en volumen.

De forma análoga, la etapa de eliminación de H₂S del gas de salida de la primera etapa debe ser eficiente hasta el
35 punto de que en la entrada de la segunda etapa de la reacción el contenido en H₂S sea inferior al 0,05 % en volumen. La reposición de compuestos no reactivos añadidos e hidrógeno se puede realizar en solo una etapa de la reacción, o en ambas, o por separado en una o más etapas de reacción, reflejando las condiciones operativas de cada etapa, dando lugar a variaciones pequeñas en la composición del flujo de reciclaje en cada etapa del proceso, determinándose fácilmente dichas variaciones por los expertos.
40

En caso de composiciones diferentes de la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido en cada etapa de la reacción, incluyendo la situación de hidrógeno puro en una de las etapas, los procesos de reciclaje de gas deben ser independientes. La etapa de eliminación de H₂S es necesaria en los efluentes de la primera etapa de la reacción, y puede ser necesaria o no en los efluentes de la segunda etapa de la reacción, dependiendo
45 principalmente del contenido en azufre de la materia prima de la segunda etapa, a fin de cumplir el criterio reivindicado de contenido de H₂S máximo en la etapa de la reacción.

Son posibles y aparentes para los expertos disposiciones adicionales del proceso para la realización de los diferentes modos de la presente invención y, como tal, no contienen ninguna etapa intensiva. Así, se pueden utilizar
50 métodos conocidos en la técnica de transporte de líquidos, separación de productos, eliminación de H₂S, reposición del H₂ utilizado en la reacción y de compuesto perdidos para obtener las condiciones necesarias para los distintos modos de la presente invención.

Preferiblemente, los compuestos no reactivos añadidos, en caso de que estos estén en estado de vapor en
55 condiciones de condensación a lo largo del reactor, son ligeramente solubles en el producto, quedando con hidrógeno en el reciclaje del gas y pasando preferiblemente a través de una torre de absorción para la absorción del H₂S formado durante las reacciones de HDS. Se deben reponer el hidrógeno consumido y el gas no reactivo perdido por la solubilización en el producto, en el separador de alta presión para permitir la composición constante del gas

de reciclaje y las condiciones operativas óptimas del compresor de reciclaje.

La adición de compuestos no reactivos se puede realizar de forma intermitente o continua. Las disposiciones del proceso para la realización del reciclaje no se consideran una novedad para los expertos. Según la presente
5 invención, es posible establecer límites para la concentración del contenido de los compuestos, utilizándose la adición y purgas para mantener la concentración deseada.

Incluso otro modo puede ser la inyección y la purga continuas de compuestos no reactivos, si se proporcionan los métodos para separar el hidrógeno de los compuestos y reciclar hidrógeno únicamente.

10 Las etapas del proceso del modo preferido de la invención se describen a continuación.

a) poner en contacto dicha materia prima de nafta con un contenido en olefina en el intervalo del 20 al 50 % en masa y azufre en el intervalo de 200 a 7000 mg/kg en una primera etapa de la reacción, en condiciones de
15 hidrodesulfuración que comprende una temperatura de 200 a 420°C, una presión de 0,5 a 5,0 MPag y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹, en un reactor cargado con un catalizador de hidrorrefinado sulfurado, con un flujo de hidrógeno y opcionalmente al menos un compuesto no reactivo añadido seleccionado a partir de nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos C₁ a C₄ saturados y limitar el H₂S en la entrada del reactor a no más del 0,1 % en volumen, para producir un efluente;

20 b) eliminar el H₂S del efluente de la primera etapa de la reacción para obtener una nafta parcialmente hidrodesulfurada; y

c) dirigir dicha nafta obtenida en el paso b) hacia una segunda etapa de reacción, en un reactor cargado con un catalizador sulfurado de hidrorrefinado, en condiciones de hidrodesulfuración que comprenden una temperatura de
25 200 a 420°C, una presión del 0,5 a 5,0 MPag y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹, y poner en contacto dicha nafta parcialmente hidrodesulfurada con un flujo que es una mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido seleccionado a partir de nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos C₁ a C₄ saturados, y limitar el H₂S en la entrada del reactor a no más de 0,5 % en volumen.

30 Según todas las posibles combinaciones del proceso de la presente invención, la relación de volumen del flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo añadido por volumen de materia prima procesada debe ajustarse en el intervalo de 100 a 1000 Nm³/m³, preferiblemente de 200 a 800 Nm³/m³ y más preferiblemente de 300 a 600 Nm³/m³ en la etapa final de la reacción.

35 Se espera que sean necesarias las reposiciones de hidrógeno y compuestos no reactivos para mantener la fracción molar de H₂ del flujo de H₂ y de compuestos no reactivos, y la relación de volumen del H₂ y el flujo de compuestos no reactivos por volumen de materia prima procesada en las condiciones deseadas de la invención. De forma análoga, se prevén operaciones de reciclaje, eliminación de subproductos y el transporte de líquidos, comprendiendo estas
40 operaciones cualquier procedimiento de la técnica previa bien conocido.

La concentración de H₂S en la entrada del reactor de la primera etapa de la reacción es preferiblemente inferior al 0,05 % en volumen.

45 Se considera que niveles superiores al 0,1 % en volumen en la entrada del reactor pueden perjudicar la selectividad del proceso, ya que está en función de la recombinación de H₂S significativa con las olefinas remanentes.

Para eliminar el H₂S del efluente de la primera etapa de la reacción se puede emplear cualquier método bien conocido, incluyendo, pero sin limitaciones: condensación; separación; destilación; puesta en contacto del producto
50 líquido contracorriente con gas sin H₂S; rectificación y absorción con soluciones MEA/DEA; adsorción; membranas y lavado con soluciones salinas.

En la entrada del reactor de la segunda etapa de la reacción, la concentración de H₂S debe ser preferiblemente inferior al 0,025 % en volumen. Se considera que niveles superiores al 0,05 % en volumen en la entrada del reactor
55 pueden perjudicar la selectividad del proceso, ya que está en función de la recombinación de H₂S significativa con las olefinas remanentes.

El contenido en H₂S en la materia prima de la primera etapa puede ser inferior a 1000 ppmv, y el de la segunda

etapa, inferior a 500 ppmv. Preferiblemente, la mezcla de H_2 y de compuesto no reactivo se origina a partir del reciclaje de gas más los flujos de reposición, requiriéndose la eliminación de H_2S del producto de la primera etapa. El reciclaje se puede originar bien a partir de la primera etapa o bien a partir de la segunda etapa de la reacción. En caso de que se origine a partir de la segunda etapa de la reacción y si no existe una sección de eliminación de H_2S en la segunda etapa de la reacción, el contenido en azufre de la materia prima de la segunda etapa de la reacción debe ser tal que no conlleve un contenido en H_2S superior a 1000 ppmv en la materia prima de la primera etapa de la reacción. Contenidos superiores de H_2S en la primera etapa de la reacción podría conllevar la formación de tal cantidad de mecaptanos que sería difícil obtener un producto de la primera etapa de la reacción cuyo contenido en azufre permitiera una alta eliminación de azufre en la segunda etapa de la reacción, estando también en función de la reacción de recombinación.

En el caso concreto de uso de un compuesto no reactivo solo en la segunda etapa de la reacción, es posible reciclar el gas desde la segunda etapa a la primera.

15 Son bien conocidas las posibles disposiciones de eliminación de H_2S y reciclaje del flujo, siendo las disposiciones seleccionadas aquellas que permiten cumplir los límites superiores del 0,1 % en volumen en la entrada del reactor en la primera etapa de la reacción de hidrodesulfuración, y 0,05 % en volumen de H_2S en la entrada del reactor de la segunda etapa de la reacción.

20 Preferiblemente, el flujo que contiene hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo añadido se origina a partir del efluente de reciclaje de gas procedente de la reacción de hidrodesulfuración, bien de la primera o bien de la segunda etapa de la reacción, para mezclar dicho reciclaje de gas con flujos de reposición de H_2 y un compuesto no reactivo. Aún, los procesos de reciclaje de gas del efluente de la reacción y la eliminación de H_2S pueden ser independientes para cada etapa, principalmente en caso de que se practiquen flujos diferentes de hidrógeno y compuestos no reactivos en cada etapa de la reacción.

La reposición de compuestos no reactivos añadidos en el flujo de hidrógeno y compuestos no reactivos se realiza en grandes cantidades cuando estos compuestos se condensan y solubilizan en el efluente líquido procedente de la reacción de hidrodesulfuración, con posibles pérdidas parciales en las etapas de eliminación de H_2S .

30 Cuando los compuestos no reactivos añadidos se condensan y solubilizan en el efluente líquido, pueden eliminarse mediante destilación o mediante cualquier método de separación, ya que puede ser parte del flujo de nafta hidrodesulfurada recuperado en el proceso y ser añadido sin perjuicio de la gasolina final.

35 Preferiblemente, el «al menos un compuesto no reactivo añadido» está en fase de vapor en las condiciones de condensación, a lo largo del reactor, y mezclado con hidrógeno constituye el gas de reciclaje.

Algunos tipos de generación de hidrógeno pueden además proporcionar los compuestos no reactivos de la presente invención. La reforma del flujo para proporcionar la materia prima de las unidades de síntesis de amoníaco produce una mezcla de N_2 y H_2 . Sería posible trabajar con un flujo de reposición que contenga N_2 y H_2 . Sin embargo, en caso de que la unidad incluya reciclaje de gas, la composición del reciclaje de gas varía en función de las condiciones operativas de: los recipientes del separador de líquido, la etapa de eliminación de H_2S , lo que da lugar a pérdidas de solubilidad, la velocidad de flujo del gas de reciclaje y, por último, el consumo efectivo de hidrógeno en el reactor, estando esto en función de las condiciones operativas en sí, lo cual dicta la reposición de hidrógeno en el reactor. La condición preferida es, por tanto, tener flujos independientes de reposición de hidrógeno y compuesto no reactivo. El control de las velocidades de flujo de reposición se realiza para reponer el H_2 consumido en la reacción y los compuestos no reactivos perdidos, manteniéndose en las condiciones deseadas la fracción molar de hidrógeno en el flujo de H_2 y compuestos no reactivos, la relación entre H_2 y el compuesto no reactivo por materia prima y la presión.

50 De este modo, el gas de reciclaje de la primera etapa de la reacción debe someterse a una etapa de eliminación de H_2S antes de volver al reactor de hidrodesulfuración, a fin de ajustar la concentración a niveles inferiores al 0,1 % en volumen.

Los métodos para la eliminación de H_2S a partir del gas de reciclaje se pueden seleccionar, aunque sin limitaciones, entre: unidades de absorción de dietanolamina (DEA) o monoetanolamina (MEA) o lavado con soluciones alcalinas.

En caso de que el gas de reciclaje proceda de la segunda etapa de hidrodesulfuración y sin etapa de eliminación de H_2S , la concentración de compuestos organosulfurados en la segunda etapa de la reacción debe ser tal que no

comporte ningún aumento en la concentración de H₂S a valores superiores al 0,1 % en volumen en la entrada del reactor de la primera etapa de la reacción o 0,05 % en volumen en la entrada del reactor de la segunda etapa del reactor.

5 Asimismo, es bien conocido que la alta concentración de H₂S presente en la mezcla de reacción conlleva la reacción de recombinación de dicho H₂S generado en la reacción con las olefinas remanentes, lo que produce compuestos mecaptídicos. De este modo, en la segunda etapa de la reacción sería posible utilizar compuestos no reactivos añadidos solo para favorecer la reacción de conversión de una parte de dichos compuestos mercaptídicos, pero no la conversión de compuestos aún presentes de naturaleza tiofénica, cuya conversión depende de la hidrogenación.

10 El catalizador de HDS de menor actividad es un soporte básico.

A continuación se describe un método para obtener el catalizador de soporte básico.

15 Un soporte que contiene del 10 al 90 % de óxido básico (MgO) y alúmina cuando el equilibrio se fabrica mediante mezclas intensivas de polvo de hidrato de alúmina con polvo de hidroxicarbonato básico. El polvo de hidroxicarbonato básico posee una estructura lamelar del tipo brucita, como el material similar a hidrotalcita (HT) fabricado por Süd-Chemie AG, cuyo nombre es Sorbacid o Syntal. La relación Mg:Al en la hidrotalcita y en la mezcla hidrotalcita:hidrato de alúmina varían según el contenido de MgO deseado en el soporte.

20 Las variaciones se recogen en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

% de Sorbacid en el soporte	MgO/Al ₂ O ₃ en el soporte	Relación molar de Mg/Al en Sorbacid:				
		0,38	0,95	2,30	7,60	500,00
100	% de MgO	23,10	42,89	64,51	85,73	99,75
	% de Al ₂ O ₃	76,90	57,11	35,49	14,27	0,25
35	% de MgO	8,08	15,01	22,58	30,00	34,91
	% de Al ₂ O ₃	91,92	84,99	77,42	70,00	65,09
12,4	% de MgO	2,86	5,32	8,00	10,63	12,37
	% de Al ₂ O ₃	97,14	94,68	92,00	89,37	87,63
23,3	% de MgO	5,38	9,99	15,03	19,97	23,24
	% de Al ₂ O ₃	94,62	90,01	84,97	80,03	76,76
46,6	% de MgO	10,76	19,98	30,06	39,95	46,48
	% de Al ₂ O ₃	89,24	80,02	69,94	60,05	53,52
57,4	% de MgO	13,26	24,62	37,03	49,21	57,26
	% de Al ₂ O ₃	86,74	75,38	62,97	50,79	42,74

25 La etapa de homogeneización de la mezcla de hidroxicarbonato básico e hidróxido de alúmina se realiza durante 5 a 60 minutos, preferiblemente de 10 a 30 minutos. Se añade agua hasta que la mezcla se convierte en una pasta. Con dicha pasta se alimenta un extrusor para formar extruidos del tamaño y geometría deseados.

30 Los extruidos se secan a una temperatura de 100 a 160°C durante 1 a 16 h y se calcinan a una temperatura de 250 a 900°C, preferiblemente de 350 a 700°C durante 1 a 16 h.

35 Se prepara una solución de impregnación disolviendo heptamolibdato de amonio tetrahidrato en una solución ácida o básica de cobalto. La elección de la sal de cobalto incluye hidróxido de cobalto, carbonatos, nitratos en solución de amonio, cloruros, nitratos, sulfatos o carboxilatos como formato de Co o acetato de Co. La relación molar final de Mo/Co en el catalizador varía de 0,5 a 10, preferiblemente de 2 a 5. La cantidad total de MoO₃ en el catalizador final varía del 5 al 40 %, preferiblemente del 10 al 25 %.

40 La concentración de la solución de impregnación puede ajustarse usando agua desionizada de modo que el volumen de la solución sea el mismo o inferior al volumen total de poro extruido. El pH de la solución se modifica con ayuda de una base o un ácido para obtener el punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) deseado. La solución de impregnación se pulveriza sobre el extruido para permitir la distribución homogénea del metal sobre el

soporte. A continuación, se dejan los extruidos de metal durante 1 a 10 horas para asegurar la dispersión deseada del metal sobre el soporte.

Por último, los extruidos que contienen el metal (catalizador) se secan a una temperatura de 100 a 160°C durante 1 a 16 h y se calcinan a una temperatura de entre 200 y 900°C, preferiblemente entre 250 y 700°C durante 1 a 16 h en aire o en una atmósfera controlada. Las fases cristalinas del catalizador se someten a análisis mediante difracción de rayos X. La intensidad de la fase mixta de CoMo entre 25° y 30° del 2θ en el patrón de difracción debe estar en el mismo nivel que el ruido de fondo, lo que indica la naturaleza amorfa del óxido mixto.

10 Los siguientes métodos se considera que pertenecen a la técnica previa del presente proceso: (a) métodos de intercambio térmico que hacen posible aumentar la temperatura del flujo de hidrógeno y compuestos no reactivos a las condiciones de reacción; (b) métodos para favorecer el transporte de la mezcla de reacción al reactor de hidrodesulfuración; (c) métodos para separar productos líquidos de gaseosos; (d) métodos para eliminar H₂S de flujos gaseosos y líquidos; (e) métodos para reciclar flujos de H₂ y al menos un compuesto no reactivo añadido en las etapas de la reacción; (f) métodos para mantener la fracción molar de hidrógeno y la relación del volumen de hidrógeno y compuestos no reactivos por volumen de materia prima dentro de los valores deseados para la presente invención y (g) métodos para fabricar un catalizador de HDS de menor actividad para su utilización en la segunda etapa de la reacción.

20 Se cree que aparte de la reducción en la concentración de H₂S de la segunda etapa de la reacción, a fin de dificultar las reacciones de recombinación, la presencia de al menos un compuesto no reactivo añadido reduce la concentración de hidrógeno, inhibiendo las reacciones de hidrogenación no deseadas, sin aumentar o preferiblemente reducir la concentración de H₂S.

25 Se cree además que una concentración más alta de hidrógeno en la primera etapa de la reacción asociada a un catalizador de HDS más activo o un catalizador de HDS de mayor actividad puede dar lugar a la formación de especies que se pueden desulfurar más fácilmente en el segundo reactor.

Según el concepto de la invención, es obligatorio utilizar un compuesto no reactivo y un catalizador de HDS menos activo en la segunda etapa de la reacción. Aún según el concepto de la invención, la relación H₂/(H₂ + compuesto no reactivo) es más alta en la primera que en la segunda etapa de la reacción, siendo posible no utilizar ningún compuesto reactivo en la primera etapa de la reacción.

El consumo de hidrógeno en la reacción y la pérdida de compuesto no reactivos de la materia prima mediante solubilización en el producto en cualquier etapa del proceso debe sustituirse para mantener las relaciones gas/materia prima descritas en las etapas del proceso a) y b), así como la relación H₂/(H₂ + compuesto no reactivo) dentro de las condiciones deseadas.

Por último, se obtiene la nafta FCC hidrodesulfurada de bajo contenido en azufre (preferiblemente menos de 100 ppm) y bajo grado de hidrogenación de olefinas (preferiblemente menos del 40 % de las olefinas originalmente presentes en la materia prima, preferiblemente menos del 30 % de las olefinas).

Para ilustrar la solicitud de la presente invención, el grado de conversión de compuestos organosulfurados, así como la hidrogenación de las olefinas presentes en la materia prima de los flujos de nafta olefinica, se describen mediante los resultados de los ejemplos y figuras descritos a continuación.

EJEMPLOS

Para los siguientes ejemplos se empleó una nafta de desintegración catalítica de gasóleo, sin fraccionamiento adicional, teniendo la materia prima las siguientes características de interés para la invención: 1,689 mg/kg de azufre; 27,0 % en masa de olefinas y densidad a 20/4°C de 0,7598.

La materia prima de nafta se procesa en un reactor de hidrodesulfuración isotérmico dirigido por zonas de calentamiento controlado, estando cargado dicho reactor con 150 ml de catalizador comercial diluido en 150 ml de carborúndum.

Se emplea un catalizador de CoMo comercial de 1,3 mm de diámetro (4,4 % en masa de CoO y 17,1 % en masa de MoO₃) sobre soporte de Al₂O₃ trilobe y un catalizador de 1,3 mm de diámetro con soporte básico de similar

contenido metálico (4 % en masas de CoO y 16 % en masa de MoO₃). La composición del soporte básico incluye MgO al 20 % en masa, con alúmina como equilibrio. Dichos catalizadores se denominan a partir de ahora en la presente memoria descriptiva catalizador más activo (alúmina con soporte) y catalizador menos activo (con soporte sobre básico de óxido mixto de MgO y de alúmina).

5

Antes de su uso, los catalizadores se sulfatan según procedimientos convencionales y se estabilizan con nafta de destilación directa antes del procesamiento de la materia prima de nafta olefínica.

En los reactores, para todos las pruebas, se mantienen los siguientes parámetros del proceso en valores fijos:
10 relación de volumen de gas (hidrógeno o mezcla de hidrógeno y nitrógeno) por volumen de materia prima a 320 Nm³/m³, velocidad espacial de 4 h⁻¹ (volumen de materia prima por volumen de catalizador) y presión a 2,0 MPag.

En aras de la comparación, los datos para los parámetros del proceso se establecen a: temperatura en el intervalo
15 de 240°C a 280°C y fracción molar de H₂ de 1,0 o 0,5 en el hidrógeno y flujo de compuestos no reactivos añadidos, para ambos catalizadores.

Finalmente, los datos obtenidos en dos etapas, en presencia de flujo de hidrógeno y nitrógeno, para ambos tipos de catalizadores se comparan con los resultados obtenidos en dos etapas solo con hidrógeno para ambos tipos de
20 catalizadores.

EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, donde el proceso de hidrodesulfuración se
25 realiza mediante el contacto de la materia prima de nafta con el catalizador de actividad más alta (con soporte de alúmina) y gas hidrógeno, para generar nafta parcialmente desulfurada para una desulfuración adicional en una segunda etapa.

La materia prima se procesa sobre un catalizador CoMo con soporte de alúmina con un flujo de hidrógeno puro y
30 temperatura controlada a 255°C en todo el reactor, permaneciendo fijas el resto de las condiciones como se estableció anteriormente.

Tras la eliminación del H₂S del efluente, la concentración de azufre resultó ser de 170 mg/kg y la de olefinas del
35 22,3 % en masa en la nafta parcialmente desulfurada, que es equivalente a un grado de 17,4 % de hidrogenación de la olefina.

A partir del análisis de especiación de azufre, se podía observar que solo el 17 % del azufre de nafta parcialmente
40 hidrodesulfurada se corresponde con compuestos tiofénicos presentes en la materia prima, mientras que el 83 % restante son probablemente compuestos mercaptídicos y sulfuros resultado de la reacción de recombinación.

EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, donde el proceso de hidrodesulfuración se
45 realiza mediante el contacto de la materia prima de nafta con el catalizador de actividad más alta HDS (con soporte de alúmina) y gas hidrógeno y nitrógeno, para obtener nafta parcialmente desulfurada para una desulfuración adicional en una segunda etapa.

La materia prima de nafta se procesa sobre un catalizador de CoMo con soporte de alúmina con una mezcla
50 equimolar de N₂ e H₂ y una temperatura controlada de 272°C en todo el reactor, buscando el mismo contenido de azufre del ejemplo 1, permaneciendo fijas el resto de las condiciones descritas anteriormente. Por tanto, el contenido de azufre de los productos de la primera etapa de reacción en la hidrodesulfuración con H₂ (ejemplo 1) y el presente en el ejemplo 3 pueden considerarse equivalentes.

Tras la eliminación del H₂S de la nafta parcialmente hidrodesulfurada, la concentración de azufre resultó ser de
55 165 mg/kg y la de olefinas del 22,5 %, que es equivalente a un grado de 16,9 % de hidrogenación de la olefina.

A partir del análisis de especiación de azufre, se podía observar que solo el 45 % en masa del azufre de la nafta
parcialmente hidrodesulfurada se corresponde con especies tiofénicos presentes en la materia prima, mientras que

el 55 % en masa restante son probablemente compuestos mercaptídicos y sulfuros resultado de la reacción de recombinación o de compuestos tiofénicos parcialmente hidrodesulfurados.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, donde el proceso de hidrodesulfuración se realiza mediante el contacto de la materia prima de nafta con un catalizador de actividad más baja (con soporte de óxido mixto de alúmina y de magnesio) y gas hidrógeno, para generar nafta parcialmente desulfurada para una desulfuración adicional en una segunda etapa de la reacción.

10 La materia prima se procesa sobre un catalizador de CoMo con soporte de óxido mixto de alúmina y de magnesio con un flujo de hidrógeno puro y temperatura controlada a 277°C en todo el reactor, permaneciendo fijas el resto de las condiciones descritas anteriormente.

15 Tras la eliminación del H₂S de la nafta parcialmente hidrodesulfurada, la concentración de azufre resultó ser de 171 mg/kg y la de olefinas del 21,3 % en masa, que es equivalente a un grado de 21,7 % de hidrogenación de la olefina.

20 A partir del análisis de especiación de azufre, se podía observar que solo el 44 % en masa del azufre de la nafta parcialmente hidrodesulfurada se corresponde con especies tiofénicos presentes en la materia prima, mientras que el 56 % en masa restante son probablemente compuestos mercaptídicos y sulfuros resultado de la reacción de recombinación.

EJEMPLO 4

25 Este ejemplo se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, donde el proceso de hidrodesulfuración se realiza mediante el contacto de la materia prima de nafta con un catalizador de actividad más baja (con soporte de óxido mixto de alúmina y de magnesio) y gas hidrógeno y nitrógeno, para generar nafta parcialmente desulfurada para una desulfuración adicional en una segunda etapa.

30 La materia prima de nafta se procesa sobre un catalizador de CoMo con soporte de un óxido mixto de aluminio y de magnesio con una mezcla equimolar de H₂ y N₂ y temperatura controlada a 285°C en todo el reactor, buscando los mismos contenidos de azufre que los del ejemplo 3, estando fijas el resto de las condiciones descritas anteriormente. Por tanto, el contenido de azufre de los productos de la primera fase de reacción en la hidrodesulfuración con H₂ (ejemplo 3) y el presente en el ejemplo 4 pueden considerarse equivalentes.

35 Tras la eliminación del H₂S de la nafta parcialmente hidrodesulfurada, la concentración de azufre resultó ser de 165 mg/kg y la de olefinas del 21,7 % en masa, que es equivalente a un grado de 20,4 % de hidrogenación de la olefina.

40 A partir del análisis de especiación de azufre, se podía observar que solo el 53 % en masa del azufre de la nafta parcialmente hidrodesulfurada se corresponde con especies tiofénicos presentes en la materia prima, mientras que el 47 % en masa restante son probablemente compuestos mercaptídicos y sulfuros resultado de la reacción de recombinación o de compuestos tiofénicos parcialmente hidrodesulfurados.

45 Una comparación entre los contenidos de azufre de los productos de la primera etapa de reacción obtenidos sobre un catalizador con soporte de alúmina en la hidrodesulfuración con H₂ (ejemplo 1) o con H₂+N₂ (ejemplo 2), o sobre un catalizador con soporte de óxido mixto con H₂ (ejemplo 3) o con H₂+N₂ (ejemplo 4), los contenidos de azufre en el producto en todas las pruebas pueden considerarse equivalentes.

50 Los siguientes ejemplos 5 a 20 se refieren a la segunda etapa de hidrodesulfuración, donde las materias primas que se van a emplear son las generadas en los ejemplos 1 a 4.

55 Los ejemplos 5, 6, 7 y 8 se refieren a la hidrogenación de la materia prima generada en el ejemplo 1, con o sin H₂, sobre un catalizador con soporte de alúmina o sobre un catalizador con soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina.

Los ejemplos 9, 10, 11 y 12 se refieren a la hidrogenación de la materia prima generada en el ejemplo 2, con o sin

H₂, sobre un catalizador con soporte de alúmina o sobre un catalizador con soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina.

Los ejemplos 13, 14, 15 y 16 se refieren a la hidrogenación de la materia prima generada en el ejemplo 3, con o sin H₂, sobre un catalizador con soporte de alúmina o sobre un catalizador con soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina.

Los ejemplos 17, 18, 19 y 20 se refieren a la hidrogenación de la materia prima generada en el ejemplo 4, con o sin H₂, sobre un catalizador con soporte de alúmina o sobre un catalizador con soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina.

EJEMPLO 5

Este ejemplo se refiere a la técnica previa donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador más activo en ambas etapas, utilizándose un flujo de hidrógeno en ambas etapas.

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 1 que contenía 170 mg/kg de azufre y 22,3 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción, con un flujo de hidrógeno puro, variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

En la tabla 1 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 1

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	18	19,1
Prueba 2	260	1,0	9	16,1
Prueba 3	280	1,0	4	11,7

EJEMPLO 6

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador más activo en ambas etapas, utilizándose un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo solo en la segunda etapa.

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 1 que contenía 170 mg/kg de azufre y 22,3 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción, con un flujo de H₂ y N₂ variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

En la tabla 2 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 2

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	22	20,7
Prueba 2	260	0,5	12	19,0
Prueba 3	280	0,5	6	16,4

EJEMPLO 7

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador más activo en la primera etapa y catalizador menos activo en la segunda etapa, utilizándose un flujo de hidrógeno en ambas etapas de reacción.

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 1 que contenía 170 mg/kg de

azufre y 22,3 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción, con un flujo de H₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

En la tabla 3 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las 5 pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 3

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	33	21,4
Prueba 2	260	1,0	16	19,7
Prueba 3	280	1,0	8	17,1

10 EJEMPLO 8

Este ejemplo se refiere al proceso de la presente invención donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador más activo en la primera etapa y catalizador menos activo en la segunda etapa, utilizándose un flujo de hidrógeno más al menos un compuesto no reactivo añadido solo en la segunda etapa.

15

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 1 que contenía 170 mg/kg de azufre y el 22,3 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción, con un flujo equimolar de H₂ + N₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

20 En la tabla 4 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 4

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	34	21,5
Prueba 2	260	0,5	16	20,1
Prueba 3	280	0,5	8	18,2

25

EJEMPLO 9

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador más activo en ambas etapas, utilizándose un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo solo en la primera etapa.

30

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 2 que contenía 165 mg/kg de azufre y 22,5 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción, con un flujo de H₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

35

En la tabla 5 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 5

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	18	19,3
Prueba 2	260	1,0	9	16,2
Prueba 3	280	1,0	4	11,8

5 EJEMPLO 10

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador más activo en ambas etapas de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo solo en ambas etapas de reacción.

10

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 2 que contenía 165 mg/kg de azufre y 22,5 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción, con un flujo equimolar de H₂ y N₂ variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

15 En la tabla 6 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 6

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	28	20,9
Prueba 2	260	0,5	14	19,2
Prueba 3	280	0,5	6	16,6

20

EJEMPLO 11

Este es un ejemplo alternativo, donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con el catalizador menos activo en la segunda etapa de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno más al menos un compuesto no reactivo solo en la primera etapa de reacción.

25

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 2 que contenía 165 mg/kg de azufre y 22,5 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción sobre un catalizador de CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de Al₂O₃, con un flujo de H₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

30

En la tabla 7 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

35

TABLA 7

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	57	21,6
Prueba 2	260	1,0	23	19,9
Prueba 3	280	1,0	9	17,3

EJEMPLO 12

40 Este ejemplo se refiere al proceso de la presente invención donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con el catalizador menos activo en la segunda etapa de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno más

al menos un compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción.

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 2 que contenía 165 mg/kg de azufre y 22,5 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción sobre un catalizador de CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de Al₂O₃, con un flujo de H₂ + N₂ equimolar y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

En la tabla 8 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

10

TABLA 8

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	61	21,8
Prueba 2	260	0,5	27	20,4
Prueba 3	280	0,5	11	18,4

EJEMPLO 13

15

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en la primera etapa de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno puro en ambas etapas de reacción.

20 La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada sobre un catalizador menos activo según las condiciones del ejemplo 3 que contenía 171 mg/kg de azufre y 21,3 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción sobre un catalizador de CoMo con soporte de Al₂O₃, con un flujo de H₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente en este documento.

25 En la tabla 9 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 9

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	18	18,3
Prueba 2	260	1,0	9	15,4
Prueba 3	280	1,0	4	11,2

30

EJEMPLO 14

Este es un ejemplo alternativo, donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con el catalizador menos activo en la primera etapa de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno puro y al menos un compuesto no reactivo añadido a la segunda etapa de reacción.

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada sobre el catalizador menos activo según las condiciones del ejemplo 3 que contenía 171 mg/kg de azufre y 21,3% en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción sobre un catalizador de CoMo con soporte de Al₂O₃, con un flujo equimolar de H₂ + N₂, y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente en este documento.

40

En la tabla 10 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 10

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	28	19,8
Prueba 2	260	0,5	14	18,2
Prueba 3	280	0,5	6	15,7

5 EJEMPLO 15

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en ambas etapas de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno puro en ambas etapas de reacción.

10

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 3 que contenía 171 mg/kg de azufre y 21,3 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción en un catalizador de CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de Al₂O₃, con un flujo de H₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

15

En la tabla 11 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 11

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	59	20,6
Prueba 2	260	1,0	24	18,9
Prueba 3	280	1,0	10	16,4

20

EJEMPLO 16

Este ejemplo se refiere al proceso previo (solicitud brasileña PI BR 0502040-9 del solicitante y citada anteriormente en este documento) donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en ambas etapas de reacción, utilizándose un flujo de hidrógeno puro y al menos un compuesto no reactivo añadido a la segunda etapa de reacción.

25

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 3 que contenía 171 mg/kg de azufre y 21,3% en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción en un catalizador de CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de Al₂O₃, con un flujo equimolar de H₂ y N₂ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

30

En la tabla 12 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

35

TABLA 12

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	63	20,7
Prueba 2	260	0,5	28	19,3
Prueba 3	280	0,5	11	17,5

40 EJEMPLO 17

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en la primera etapa de reacción, un flujo de hidrógeno puro y al menos un compuesto no reactivo añadido a la primera etapa de reacción.

- 5 La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 4 que contenía 165 mg/kg de azufre y 21,7 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción en un catalizador de CoMo con soporte de Al_2O_3 , con un flujo de H_2 y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.
- 10 En la tabla 13 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 13

	Temperatura °C	Fracción molar de H_2	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	18	18,6
Prueba 2	260	1,0	9	15,6
Prueba 3	280	1,0	4	11,4

15

EJEMPLO 18

Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en la primera etapa de reacción, un flujo de hidrógeno puro y al menos un compuesto no reactivo añadido a ambas etapas de reacción.

20

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 4 que contenía 165 mg/kg de azufre y 21,7 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción en un catalizador de CoMo con soporte de óxido de Al_2O_3 , con un flujo equimolar de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

25

En la tabla 14 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

30

TABLA 14

	Temperatura °C	Fracción molar de H_2	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	30	20,1
Prueba 2	260	0,5	14	18,5
Prueba 3	280	0,5	6	16,0

EJEMPLO 19

- 35 Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en ambas etapas de reacción, un flujo de hidrógeno puro y utilizándose al menos un compuesto no reactivo añadido en la primera etapa de reacción.

La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada sobre el catalizador menos activo según las condiciones del ejemplo 4 que contenía 165 mg/kg de azufre y 21,7 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción en un catalizador de CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de Al_2O_3 , con un flujo de H_2 y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

40

En la tabla 15 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

45

TABLA 15

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	1,0	65	20,9
Prueba 2	260	1,0	25	19,3
Prueba 3	280	1,0	10	16,7

EJEMPLO 20

5 Este ejemplo se refiere al proceso previo donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con catalizador menos activo en ambas etapas de reacción, un flujo de hidrógeno puro y utilizándose al menos un compuesto no reactivo añadido en ambas etapas de reacción.

10 La nafta parcialmente hidrodesulfurada generada según las condiciones del ejemplo 4 que contenía 165 mg/kg de azufre y 21,7 % en masa de olefinas se somete a una segunda etapa de reacción sobre un catalizador de CoMo con soporte de MgO y óxido de Al₂O₃ mezclados, con un flujo equimolar de H₂ + N₂, y variando solo las temperaturas, con el resto de las condiciones fijas como se estableció anteriormente.

15 En la tabla 16 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefinas obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 16

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	240	0,5	69	21,0
Prueba 2	260	0,5	30	19,7
Prueba 3	280	0,5	12	17,8

20 EJEMPLO 21

Este es un ejemplo comparativo que se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, con el catalizador más activo CoMo con soporte de alúmina y atmósfera de hidrógeno.

25 Los siguientes parámetros del proceso se han mantenido fijos: relación de volumen de gas (hidrógeno) por volumen de materia prima de 320 Nm³/m³; velocidad espacial de 2 h⁻¹(volumen de materia prima por hora y volumen de catalizador) y presión de 2,0 MPag. En aras de la comparación, la velocidad espacial es igual a la suma de las velocidades de las dos etapas. Las temperaturas de reacción se variaron, estableciéndose los valores de conversión con el azufre y las olefinas en la tabla 17 a continuación.

30

TABLA 17

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	270	1,0	56	11,3
Prueba 2	280	1,0	29	7,6
Prueba 3	290	1,0	13,4	4,5
Prueba 4	300	1,0	5	2,3

EJEMPLO 22

35

Este es un ejemplo comparativo que se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, con el catalizador más activo CoMo con soporte de alúmina, en atmósfera de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo añadido.

40 Los siguientes parámetros del proceso se han mantenido fijos: relación de volumen de gas (mezcla equimolar de hidrógeno y nitrógeno) por volumen de materia prima de 320 Nm³/m³; velocidad espacial de 2 h⁻¹(volumen de

materia prima por hora y volumen de catalizador) y presión de 2,0 MPag. En aras de la comparación, la velocidad espacial es igual a la suma de las velocidades de las dos etapas. Las temperaturas de reacción se variaron, estableciéndose los valores de conversión con el azufre y las olefinas en la tabla 18 a continuación.

5

TABLA 18

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	270	0,5	91,5	18,5
Prueba 2	280	0,5	57,4	15,6
Prueba 3	290	0,5	35	12,6
Prueba 4	300	0,5	20	9,6

EJEMPLO 23

- 10 Este es un ejemplo comparativo que se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, con el catalizador menos activo CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina en atmósfera de hidrógeno.

Los siguientes parámetros del proceso se han mantenido fijos: relación de volumen de gas (hidrógeno) por volumen de materia prima de 320 Nm³/m³; velocidad espacial de 2 h⁻¹(volumen de materia prima por hora y volumen de

- 15 catalizador) y presión de 2,0 MPag. En aras de la comparación, la velocidad espacial es igual a la suma de las velocidades de las dos etapas. Las temperaturas de reacción se variaron, estableciéndose los valores de conversión con el azufre y las olefinas en la tabla 19 a continuación.

TABLA 19

20

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	270	1,0	123	20,1
Prueba 2	280	1,0	78	16,9
Prueba 3	290	1,0	49,5	14,2
Prueba 4	300	1,0	32,1	12,1

EJEMPLO 24

- 25 Este es un ejemplo comparativo que se refiere a la técnica previa de una etapa de reacción, con el catalizador menos activo CoMo con soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina, en atmósfera de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo añadido.

Los siguientes parámetros del proceso se han mantenido fijos: relación de volumen de gas (mezcla equimolar de hidrógeno y nitrógeno) por volumen de materia prima de 320 Nm³/m³; velocidad espacial de 2 h⁻¹(volumen de materia prima por hora y volumen de catalizador) y presión de 2,0 MPag. En aras de la comparación, la velocidad espacial es igual a la suma de las velocidades de las dos etapas. Las temperaturas de reacción se variaron, estableciéndose los valores de conversión con el azufre y las olefinas en la tabla 20 a continuación.

35

TABLA 20

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Prueba 1	280	0,5	92	19,5
Prueba 2	290	0,5	58	17,5
Prueba 3	300	0,5	42	16,1
Prueba 4	310	0,5	30	15,4

EJEMPLO 25

Este ejemplo final se refiere al proceso de la presente invención donde la reacción de hidrodesulfuración se realiza en dos etapas, con el catalizador más activo en la primera etapa y el catalizador menos activo en la segunda etapa, un flujo de hidrógeno más al menos un compuesto no reactivo añadido a ambas etapas de la reacción, siendo el contenido de H₂ más alto en la primera que en la segunda etapa.

El flujo de nafta se hidrodesulfura parcialmente en una primera etapa de la reacción que contiene el catalizador más activo, CoMo con soporte de Al₂O₃ y alimentación de gas en una proporción de 0,75 de H₂/(H₂+N₂) y una temperatura de 260°C. El contenido de azufre de la nafta resultante de la hidrodesulfuración es de 176 ppm y el contenido en olefinas del 22,7 % en masa.

Tras la eliminación del H₂S el flujo de nafta se procesa en la segunda etapa de reacción que contiene un catalizador menos activo, CoMo con soporte de MgO y Al₂O₃ mezclados y una alimentación de gas en una proporción de 0,25 H₂/(H₂+N₂) y temperaturas de 260°C, 280°C y 300°C.

Los siguientes parámetros del proceso se han mantenido fijos en ambos reactores: proporción de volumen de gas (hidrógeno o mezcla de hidrógeno y nitrógeno) por volumen de materia prima de 320 Nm³/m³; velocidad espacial de 4 h⁻¹(volumen de materia prima por hora y volumen de catalizador) y presión de 2,0 MPag.

En la tabla 21 a continuación se enumeran los datos de la concentración de azufre y de olefina obtenidos en las pruebas para la nafta hidrodesulfurada recuperada tras la segunda etapa de hidrodesulfuración.

TABLA 21

	Temperatura °C	Fracción molar de H ₂	Azufre mg/kg	% en masa de olefinas
Etapa 1	260	0,75	176	22,7
Prueba 1	260	0,25	27	21,0
Prueba 2	280	0,25	12,2	19,7
Prueba 3	300	0,25	7,6	18,9

Los ejemplos 1 a 4 se refieren a las posibles disposiciones de la hidrodesulfuración en una etapa de reacción, sobre un catalizador más activo o menos activo y en presencia o no de N₂ añadido. Los ejemplos siguientes 5 a 20 se refieren a las posibles combinaciones de tratamiento de las cuatro materias primas, resultado de los ejemplos 1 a 4, sobre dos catalizadores y en presencia o no de N₂ añadido.

Los ejemplos de la técnica previa son aquellos que utilizan un catalizador más activo y/o menos activo, en dos etapas, sin adición de un compuesto no reactivo. Por tanto, son ejemplos de la técnica previa en dos etapas, usando sólo hidrógeno, HDS sobre catalizador más activo e hidrógeno, el ejemplo 5, HDS sobre catalizador más activo y, a continuación, sobre catalizador menos activo, el ejemplo 7; el catalizador menos activo seguido por el catalizador más activo, el ejemplo 13, o catalizador selectivo menos activo en ambas etapas e hidrógeno, el ejemplo 15.

Los ejemplos que se refieren a la técnica previa e implican la utilización de compuestos no reactivos en dos etapas, correspondientes a una solicitud previa del solicitante, conllevan la utilización de un compuesto no reactivo añadido en dos o más etapas, empleándose el mismo catalizador en ambas etapas de reacción. Por tanto, son ejemplos de dicha técnica previa en dos etapas de reacción y utilización de un compuesto no reactivo añadido el ejemplo 6, con el catalizador más activo en ambas etapas y un compuesto no reactivo añadido solo en la etapa final, el ejemplo 9, catalizador más activo y utilización de un compuesto no reactivo añadido solo en la primera etapa, el ejemplo 10, catalizador más activo y utilización de compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción. El catalizador menos activo se utiliza en el ejemplo 16, con compuesto no reactivo en la etapa final de reacción, en el ejemplo 19 el compuesto no reactivo añadido se utiliza en la primera etapa de reacción y en el ejemplo 10 se utiliza el compuesto no reactivo añadido en ambas etapas de reacción.

Otras posibles disposiciones distintas a las configuraciones de la técnica previa son la utilización de catalizadores diferentes en ambas etapas de reacción y el empleo de al menos un compuesto no reactivo añadido. Son ejemplos de estas configuraciones con el catalizador más activo antes que el catalizador menos activo los ejemplos 8, 11 y 12, respectivamente con compuesto no reactivo en la segunda, la primera y en ambas etapas. Los ejemplos

restantes se refieren a disposiciones realizadas con el catalizador menos activo antes que el catalizador más activo, según los ejemplos 14, 17 y 18, respectivamente con compuesto no reactivo en la segunda, la primera y en ambas etapas.

- 5 Las figuras 1 y 4 son gráficas en las que se muestran las curvas de selectividad relacionadas con los ejemplos 5 a 20, combinándose en cada figura las pruebas realizadas para los ejemplos en las mismas condiciones en la primera etapa (mismo catalizador y composición del gas de alimentación [H_2 o H_2+N_2]).

Como se muestra en la figura 1, se demuestra que, para la primera etapa de HDS sobre un catalizador más activo, como el utilizado normalmente en la práctica del hidrorrefinado y añadiendo solo H_2 , se consigue la peor selectividad si se usan las mismas condiciones en la segunda etapa. Se consiguen condiciones más selectivas para un catalizador menos activo en la segunda etapa (ejemplo 7) o añadiendo un compuesto no reactivo con el mismo catalizador de la primera etapa (ejemplo 6). No obstante, las condiciones de selectividad más alta, utilizando un catalizador más activo e H_2 solo en la primera etapa, son usar el catalizador menos activo y una mezcla de H_2 y un compuesto no reactivo añadido a la segunda etapa (ejemplo 8). Por selectividad se entiende, como se estableció anteriormente en este documento, conseguir los contenidos de azufre deseados para el producto al tiempo que se mantiene la hidrogenación de olefinas al nivel más bajo posible.

La figura 2 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones de HDS en dos etapas, siendo la primera etapa con el catalizador más activo sin compuesto no reactivo añadido al hidrógeno. El ejemplo 9, con catalizador más activo e H_2 solo en la etapa final, es el menos selectivo, mostrando la mayor conversión de olefinas para el mismo nivel de azufre en el producto (prácticamente 10 ppm). El ejemplo 10 es el más selectivo, utilizándose el catalizador más activo y el compuesto no reactivo añadido a ambas etapas de reacción.

La figura 3 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones para la HDS en dos etapas, con la primera etapa sobre el catalizador menos activo sin ningún compuesto no reactivo añadido al hidrógeno (H_2 puro). El ejemplo 13, con catalizador más activo e H_2 solo en la etapa final, es menos selectivo, mostrando mayor conversión de olefinas para el mismo nivel de azufre en el producto (prácticamente 10 ppm). El ejemplo 14 es el más selectivo, utilizándose el catalizador más activo y la adición de compuesto no reactivo en la segunda etapa de reacción (a pesar del hecho de que los ejemplos 15 y 16 tienen la misma selectividad en las condiciones de mayor severidad).

La figura 4 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones de HDS en dos etapas, con el catalizador menos activo en la primera etapa y el compuesto no reactivo añadido al hidrógeno ($H_2 + N_2$).

El ejemplo 17, con catalizador más activo e H_2 solo en la etapa final, es menos selectivo, mostrando la mayor conversión de olefinas para el mismo nivel de azufre en el producto (prácticamente 10 ppm). El ejemplo 18 es el más selectivo, utilizándose el catalizador más activo y la adición de compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción (a pesar del hecho de que los ejemplos 19 y 20 tienen la misma selectividad en las condiciones de mayor severidad).

Las figuras 5 a 8 son gráficas que representan las curvas de selectividad relacionadas con los ejemplos 5 a 20, combinándose en cada figura las pruebas realizadas para los ejemplos que tienen las mismas condiciones en la segunda etapa (mismo catalizador y composición de gas de alimentación para el sistema de reacción [H_2 o H_2+N_2]).

La figura 5 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones de la HDS en dos etapas, utilizándose en la segunda etapa el catalizador más activo e hidrógeno puro. El ejemplo 5, con catalizador más activo e H_2 solo en ambas etapas es el menos selectivo, mostrando la mayor conversión de olefinas para el mismo nivel de azufre en el producto (prácticamente 10 ppm). El ejemplo 17 es el más selectivo, utilizándose el catalizador menos activo y el compuesto no reactivo añadido en la primera etapa de reacción.

La figura 6 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones de HDS en dos etapas, utilizándose en la segunda etapa el catalizador más activo y un compuesto no reactivo añadido al hidrógeno. El ejemplo 14, con catalizador menos activo e H_2 solo en la etapa final es el menos selectivo, mostrando la mayor conversión de olefinas para el mismo nivel de azufre en el producto. Puede considerarse que el ejemplo 6 es el más selectivo, utilizándose el catalizador menos activo y el compuesto no reactivo añadido en la primera etapa de reacción.

La figura 7 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones de HDS para las HDS en dos etapas, utilizándose en la segunda etapa el catalizador menos activo e hidrógeno solo, sin la adición de compuesto no

reactivo. El ejemplo 15, con el catalizador menos activo e H_2 solo en la primera etapa es el menos selectivo. Puede considerarse que el ejemplo 7 es el más selectivo, utilizándose el catalizador más activo e H_2 solo en la primera etapa de reacción.

- 5 La figura 8 es una gráfica en la que se muestran las posibles combinaciones de HDS en dos etapas, utilizándose en la segunda etapa el catalizador menos activo y un compuesto no reactivo añadido al hidrógeno. El ejemplo 16, con el catalizador menos activo e H_2 solo en la primera etapa, es el menos selectivo. Puede considerarse que el ejemplo 8 es el más selectivo, utilizándose el catalizador más activo e H_2 puro en la primera etapa de reacción.
- 10 A partir de las figuras 1 a 4 fue posible evaluar los ejemplos más selectivos entre cada grupo de ejemplos, siendo estos los ejemplos 8, 10, 14 y 18. En la figura 9 se muestra la comparación de los ejemplos citados. Puede observarse que el ejemplo 14, con el catalizador menos activos en una atmósfera de H_2+N_2 en la primera etapa y el catalizador más activo con H_2 en la etapa final, es el menos selectivo. Las condiciones de selectividad más altas son las del ejemplo 8, donde se utilizan el catalizador más activo y atmósfera de H_2 puro en la primera etapa, y el
- 15 catalizador menos activo y se añade al menos un compuesto no reactivo a la segunda etapa de reacción.

- A partir de las figuras 5 a 8 se evaluaron los ejemplos más selectivos entre cada grupo de ejemplos, siendo estos los ejemplos 17, 6, 7 y 8. En la figura 10 se comparan los ejemplos citados. Puede observarse que el ejemplo 17, con el catalizador menos activo en una atmósfera de H_2+N_2 en la primera etapa seguida del catalizador más activo con
- 20 atmósfera de H_2 en la etapa final, es el menos selectivo. Los ejemplos 6 y 7 tienen una selectividad similar, en ambos se utilizan H_2 y el catalizador más activo en la primera etapa. La diferencia entre los ejemplos 6 y 7 recae en la utilización del catalizador más activo con un compuesto no reactivo añadido en la etapa final o el catalizador menos activo con hidrógeno puro en la etapa final. Las condiciones de selectividad más altas son, no obstante, de nuevo las del ejemplo 8, donde se utilizan el catalizador más activo y atmósfera de H_2 puro en la primera etapa y el
- 25 catalizador menos activo y se añade al menos un compuesto no reactivo a la segunda etapa de reacción.

En función de las comparaciones y de todas las posibles combinaciones del uso de dos catalizadores de actividades diferentes y la adición o no de un compuesto no reactivo, puede observarse que el ejemplo 8 es el más selectivo.

- 30 En los ejemplos 20 a 24, mostrados en la figura 11, se presenta la técnica previa de hidrodesulfuración en una etapa de reacción. Las condiciones tienen por objeto conseguir bajos contenidos de azufre, del mismo orden que los obtenidos en la presente invención (inferiores a 30 ppm, preferiblemente 10 ppm de azufre). Los datos para el catalizador más activo muestran, en comparación con HDS en una atmósfera de H_2 , (ejemplo 21), que la adición de
- 35 al menos un compuesto no reactivo (ejemplo 22) tiene como resultado una mayor selectividad. La selectividad del catalizador menos activo en una atmósfera de H_2 (ejemplo 23) es similar a la del catalizador más activo y el compuesto no reactivo añadido. La adición del compuesto no reactivo a la prueba con el catalizador menos activo (ejemplo 24) tiene como resultado ganancias adicionales de selectividad. No obstante, los datos de la presente invención con compuesto inerte (no reactivo) añadido y diferentes catalizadores proporciona una selectividad significativamente mayor. Aún más, en el proceso previo en una etapa era difícil obtener niveles bajos de azufre
- 40 (inferiores a 30 ppm) sin alta hidrogenación de olefinas.

- Como es bien sabido en la técnica previa, el catalizador de óxido mixto de Mg y de Al_2O_3 similar al empleando en la presente invención, de menor actividad en comparación con el catalizador de mayor actividad, es más selectivo para
- 45 el proceso de HDS de nafta. Esta mayor selectividad es evidente comparando los ejemplos 21 y 23. El catalizador menos activo sigue siendo más selectivo en la HDS con al menos un compuesto no reactivo en el proceso, según los ejemplos 22 y 24.

- Se espera que la mayor selectividad del catalizador menos activo se mantenga en ambas etapas de reacción. Las posibles combinaciones configuradas de los dos catalizadores diferentes en la HDS en atmósfera de hidrógeno son
- 50 las que se muestran en la figura 12.

- En este caso, no es válido que la combinación del catalizador menos activo en ambas etapas de la reacción de lugar a una selectividad más alta, la cual se obtiene utilizando el catalizador de mayor actividad seguido del catalizador de
- 55 menos actividad. Por otro lado, podría establecerse que este comportamiento inesperado debería ser también válido en presencia del compuesto no reactivo añadido a ambas etapas. En la figura 13 se muestra la comparación de los ejemplos 10, 12, 18 y 20, en los que se añade el compuesto no reactivo a ambas etapas. En estos casos, la HDS realizada con el catalizador más activo en ambas etapas se ha mostrado más selectiva. Estos resultados inesperados muestran que la combinación de la adición de compuestos no reactivos en las dos etapas de reacción

y diferentes catalizadores en ambas etapas no es algo casual y no puede concebirse como la mera combinación de las técnicas previas.

En el ejemplo 25 se muestra una de las configuraciones preferidas de la presente invención, con el catalizador más activo en la primera etapa, el compuesto no reactivo añadido a ambas etapas de reacción y la relación de $H_2/(H_2+\text{compuesto no reactivo})$ más alta en la primera etapa. El producto de la primera etapa del ejemplo 25 puede considerarse equivalente al de los ejemplos 1 a 4. En la figura 14 se muestra la comparación de la selectividad obtenido en el ejemplo 25 con la obtenida en el ejemplo 8, lo que representa otro modo preferido de la presente invención (sin añadir compuestos no reactivos en la primera etapa). La comparación muestra que en el ejemplo 25 se obtenía la misma o mejor selectividad con los bajos contenidos de azufre (10 ppm y menos) relacionados con el ejemplo 8. Mediante la adición de compuestos no reactivos a ambas etapas de reacción, y una concentración de H_2 mayor en la primera etapa de reacción que en la segunda, es posible obtener los mismos o mejores resultados que usando H_2 solo en la etapa de reacción inicial, utilizando en ambos casos en la etapa final un catalizador menos activo y al menos un compuesto no reactivo añadido.

Los ejemplos comparativos, incluidos los de la técnica previa en una o dos etapas, sin la adición de compuesto no reactivo, y empleando solo un tipo de catalizador en las diferentes etapas de reacción, muestran cómo se consigue una mejor selectividad durante el proceso de la invención. Las ventajas proporcionadas por la invención son el resultado de un catalizador más activo en la primera etapa de reacción hasta un nivel medio de hidrodesulfuración, eliminación del H_2S generado en la reacción y utilización del producto de la primera etapa como materia prima para una segunda etapa de hidrodesulfuración usando un catalizador menos activo y al menos un compuesto no reactivo añadido, como N_2 .

Se considera que para un mismo contenido de azufre, en la primera etapa de hidrodesulfuración con hidrógeno solo (o utilizando un catalizador más activo), el azufre es de naturaleza más mercaptídica. El catalizador de HDS más activo induce una mayor conversión de las especies de azufre de tiofénicas a mercaptídicas, incluso sin una alta conversión global de azufre. Una de las vías de HDS de las especies tiofénicas puede suponer la hidrogenación del anillo, que a una concentración de hidrógeno más alta y con un catalizador más activo se produce en mayor proporción.

En la primera etapa de HDS, sólo con hidrógeno (o utilizando un catalizador más activo) se necesita una temperatura más baja, el contenido en azufre mercaptídico es mayor y el de azufre tiofénico es menor, ya que la conversión del compuesto tiofénico depende en la presión de hidrógeno parcial y la recombinación se ve favorecida a temperaturas más bajas. Para el mismo nivel de HDS; a una relación molar de $H_2/(H_2 + N_2)$ menor en el flujo de hidrógeno y compuestos no reactivos, la temperatura requerida es mayor y la recombinación de H_2S es menor, pero el contenido de azufre tiofénico más refractario es mayor.

El catalizador de HDS más activo requiere una temperatura de reacción más baja para el mismo nivel de eliminación de azufre y, por tanto, un contenido del compuesto mercaptídico más alto. Las pruebas analíticas de especiación de azufre de los productos de la primera etapa generados en los ejemplos 1 a 4 coinciden con contenidos de azufre mercaptídico más bajos en el hidrotreamiento con el hidrógeno y flujo de compuestos no reactivos y contenidos más altos de azufre mercaptídico en la realización de HDS solo con flujo de hidrógeno.

Por tanto, la combinación de un catalizador más activo y una menor concentración de compuesto no reactivo (o no adición de compuesto reactivo) en una primera etapa de reacción permite que se consigan niveles de conversión de azufre hacia especies más desulfurizable *a posteriori* cuando se elimina el producto de reacción H_2S .

En la segunda etapa, las especies mercaptídicas se hidrodesulfuran más fácilmente que las tiofénicas ya que se ha eliminado el H_2S , compuesto que dirige la recombinación. Y, con el hidrógeno y al menos un flujo de compuesto no reactivo añadido, es posible promover el mismo nivel final de HDS, a una hidrogenación de olefinas menor. La combinación de catalizador menos activo y compuesto no reactivo permite de forma inesperada obtener niveles de selectividad desconocidos en la técnica previa, siendo desconocidos dichos niveles para procesos previos del mismo solicitante.

Incluso aunque el catalizador menos activo, como aquel a base de óxido mixto de MgO y de alúmina es conocido como más selectivo para las pruebas de reacción en una etapa, el contenido de compuestos mercaptídicos del azufre que resulta del catalizador es menor. Y para el mismo contenido de azufre, estos son más refractarios en una etapa de reacción final. Por tanto, inesperadamente, incluso con un catalizador más selectivo en ambas etapas, y

para cualquier combinación, no es posible obtener mejores resultado que los obtenidos con el modo referido y reivindicado en la presente invención, es decir, el uso del catalizador de HDS más activo en la primera etapa y el catalizador de HDS menos activo en la etapa final, con la adición de al menos un compuesto no reactivo en la etapa de reacción final.

5

Se considera que para el mismo contenido de azufre, en la primera etapa de hidrotreatmento que contiene el catalizador más activo e hidrógeno solo, a pesar de la selectividad más baja, la naturaleza del azufre es más mercaptídica. Una de las vías de HDS de las especies tiofénicas puede suponer la hidrogenación del anillo que, con más hidrógeno disponible y catalizador más activo, puede producirse en mayor proporción. Aún más, el catalizador más activo, por definición, es aquel que lleva a cabo la misma HDS que un catalizador menos activo, a una temperatura más baja. La temperatura más baja en la primera etapa donde la concentración de H_2S es significativa, así como la reacción de recombinación, induce a un mayor contenido de azufre mercaptídico en el producto.

10

Para una LHSV fija, los valores de presión y la relación de gas/materia prima, pueden establecerse de manera que para el mismo nivel de HDS, con un catalizador más activo y solo H_2 , o niveles menores de adición de compuestos no reactivos, sea posible trabajar a menor temperatura, la recombinación de azufre esté más favorecida y el azufre tiofénico sea menor, ya que la conversión de los compuestos tiofénicos dependen de la presión parcial de hidrógeno. Para el mismo nivel de HDS, empleando una mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo añadido, la temperatura es superior, la recombinación de azufre menor y las olefinas están menos hidrogenadas, pero el contenido de azufre tiofénico refractario es mayor.

15

20

Los análisis de especiación de azufre obtenidos de los ejemplos 2 y 4 (productos de la primera etapa) coinciden con contenidos de azufre mercaptídico más bajos en el hidrotreatmento con una atmósfera que contenga al menos un compuesto no reactivo añadido.

25

En la segunda etapa, las especies mercaptídicas se convierten más fácilmente que la tiofénicas. Aún más, con un compuesto no reactivo mezclado con hidrógeno, es posible promover el mismo nivel de HDS final, con una hidrogenación de olefinas menor. Por tanto, sería relevante obtener compuestos más fácilmente desulfurizables para la segunda etapa de HDS.

30

En la primera etapa de tratamiento sobre catalizador de HDS más activo es posible obtener contenidos de azufre inferiores a 300 ppm, preferiblemente menores de 200 ppm con un bajo grado de hidrogenación de olefinas (< 20%), siendo la mayoría de los compuestos de azufre mecaptanos. Preferiblemente, la atmósfera de la primera etapa es hidrógeno puro, o la fracción molar de hidrógeno es mayor que la de la segunda etapa de reacción.

35

La presente invención, para la hidrosulfuración en dos etapas de flujos de nafta de desintegración con un catalizador de HDS de actividad más alta en la primera etapa y un catalizador de HDS de actividad más baja en la segunda etapa, con la eliminación del producto intermedio H_2S y el tratamiento final en atmósfera de hidrógeno y un compuesto no reactivo, permite la obtención de niveles de selectividad desconocidos en los procesos previos.

40

Por tanto se ha demostrado que según la presente invención, tras una primera etapa de HDS y la separación intermedia de H_2S , el uso de un compuesto no reactivo en al menos la segundo etapa de tratamiento HDS y un catalizador de HDS menos activo que el de la etapa primera supone una mejor selectividad de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la hidrodesulfuración selectiva de flujos de nafta que contienen olefinas y
5 compuestos organosulfurados, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- a) poner en contacto dicha materia prima de nafta con un contenido en olefinas en el intervalo del 20 al 50 % en
masa y azufre en el intervalo de 200 a 7000 mg/kg en una primera etapa de la reacción, en condiciones de
hidrodesulfuración que comprenden una temperatura de 200 a 420°C, una presión de 0,5 a 5,0 MPag y una
10 velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹, en un reactor cargado con un catalizador de hidrorrefinación sulfurado, con
un flujo de hidrógeno y, opcionalmente, al menos un compuesto no reactivo añadido seleccionado a partir de
nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos C₁ a C₄ saturados y limitando el H₂S en la entrada del reactor a no más del
0,1% en volumen, para obtener un efluente;
- 15 b) eliminar el H₂S del efluente de la primera etapa de la reacción para obtener de este modo una nafta parcialmente
hidrodesulfurada; y
- c) dirigir dicha nafta obtenida en el paso b) hacia una segunda etapa de reacción, en un reactor cargado con un
catalizador sulfurado de hidrorrefinado, en condiciones de hidrodesulfuración que comprenden una temperatura de
20 200 a 420°C, una presión de 0,5 a 5,0 MPag y una velocidad espacial LHSV de 1 a 20 h⁻¹, y poner en contacto dicha
nafta parcialmente hidrodesulfurada con un flujo que es una mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo
añadido seleccionado a partir de nitrógeno, gases nobles e hidrocarburos C₁ a C₄ saturados, y limitar el H₂S en la
entrada del reactor a no más de 0,5 % en volumen.
donde:
- 25 el catalizador de hidrorrefinado de la primera etapa de la reacción es diferente y está compuesto de un catalizador
más activo para HDS que el catalizador de hidrorrefinado de la segunda etapa de la reacción;
- el catalizador de hidrorrefinado de la primera etapa de la reacción es CoMo en soporte de alúmina y el catalizador de
30 hidrorrefinado de la segunda etapa de la reacción es CoMo en soporte de óxido mixto de MgO y de alúmina;
- la fracción de H₂ en la mezcla de H₂ y, opcionalmente, al menos un compuesto no reactivo añadido en la primera
etapa de la reacción es igual o superior a la fracción de H₂ de la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo
añadido en la segunda etapa de la reacción; y
- 35 el catalizador de hidrorrefinado de la primera etapa de la reacción es más activo que el catalizador de hidrorrefinado
de la segunda etapa de la reacción porque es necesario para obtener la misma conversión de azufre y las mismas
condiciones de hidrorrefinado, la temperatura es inferior a la del catalizador de hidrorrefinado de la segunda etapa
de la reacción para obtener el mismo contenido en azufre cuando se procesa la misma materia prima de nafta.
- 40
2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que los catalizadores de la primera y segunda etapa de
reacción comprenden uno o ambos de entre óxidos de cobalto y óxidos de molibdeno, de modo que el contenido de
óxido metálico de los óxidos de cobalto y óxidos de molibdeno de la composición del catalizador es del 0,5 al 30%
en masa
- 45
3. Un proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la masa total de metales en el catalizador de la
primera etapa de reacción es mayor que la masa total de metales en el catalizador de la segunda etapa de reacción.
4. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de la primera
50 etapa de la reacción es un catalizador recién preparado y el catalizador de la segunda etapa de reacción es un
catalizador previamente desactivado o un catalizador usado.
5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el soporte del catalizador de
la primera etapa de la reacción es más ácido que el soporte del catalizador de la segunda etapa de reacción.
- 55
6. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el soporte del catalizador de
la segunda etapa de la reacción comprende fase de alúmina de transición de alúmina δ- o θ.

7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se usa más de un catalizador en cada etapa de la reacción.
8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7 en el que cualquiera de dichos medios se combina para obtener un catalizador más activo en la HDS para la primera etapa de la reacción que para la segunda etapa de reacción.
9. Un proceso según las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto no reactivo añadido es nitrógeno.
- 10 10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la primera etapa de la reacción la fracción molar de H_2 en la mezcla de H_2 y, opcionalmente, al menos un compuesto añadido es de 0,2 a 1,0 y en el que en la segunda etapa de reacción dicha fracción molar es de 0,2 a 0,7.
11. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en la primera etapa de la reacción la fracción molar de H_2 en la mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo añadido es de 1,0 y en el que en la segunda etapa de reacción dicha fracción molar es de 0,3 a 0,6.
12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en la primera etapa de la reacción la fracción molar de H_2 en la mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo añadido es de 0,7 a 0,8 y en el que en la segunda etapa de reacción dicha fracción molar es de 0,2 a 0,3.
13. Un proceso según la reivindicación 1 en el que cada una de dichas etapas de reacción comprende un lecho o reactor antes o después del paso de eliminación del H_2S generado.
- 25 14. Un proceso según la reivindicación 1 en el que cada una de dichas etapas de reacción comprende un conjunto de lechos o conjunto de reactores antes o después del paso de eliminación del H_2S generado.

FIG. 1

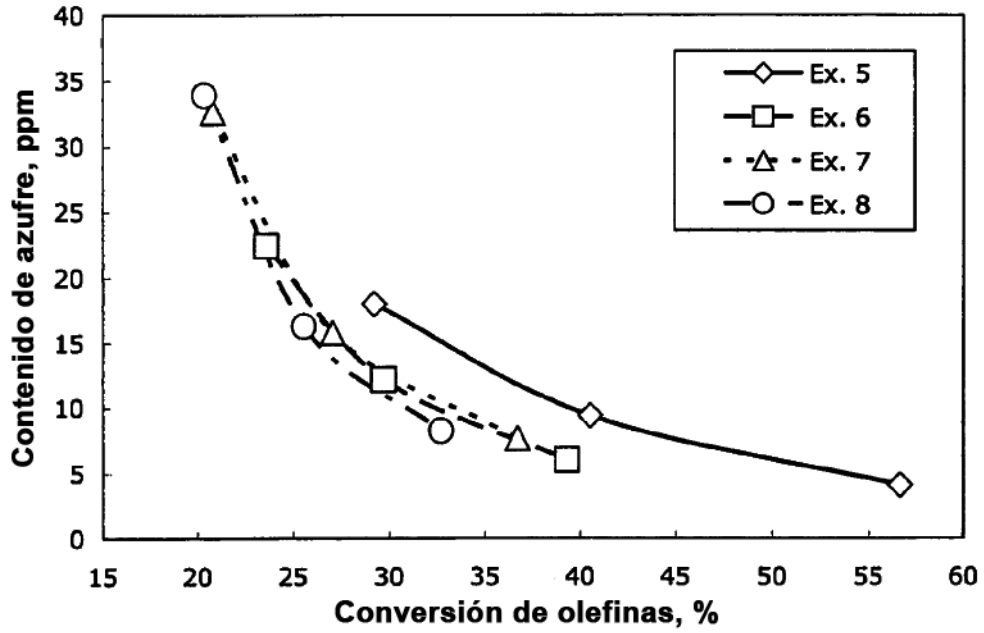


FIG. 2

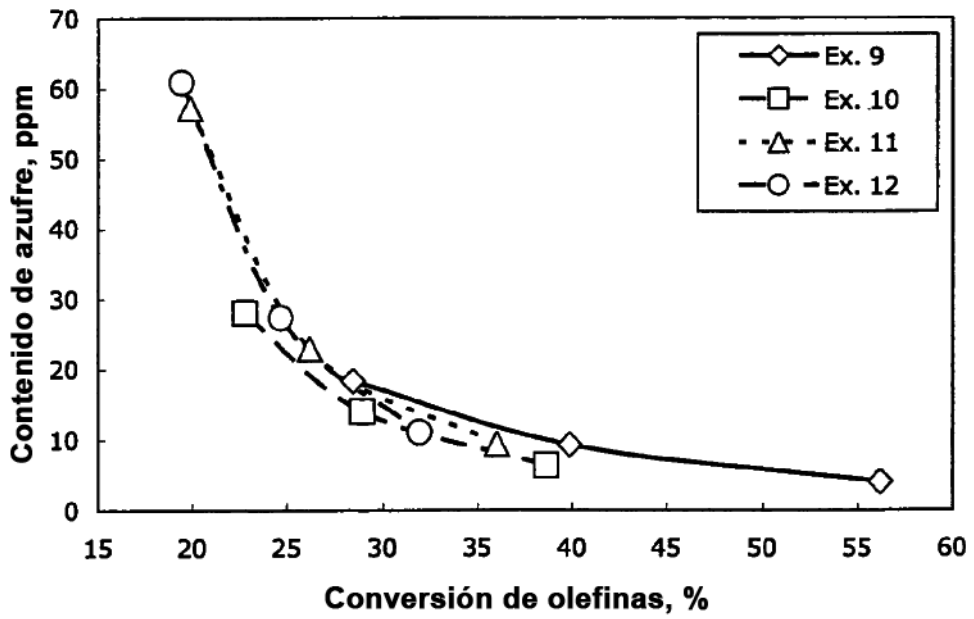


FIG. 3

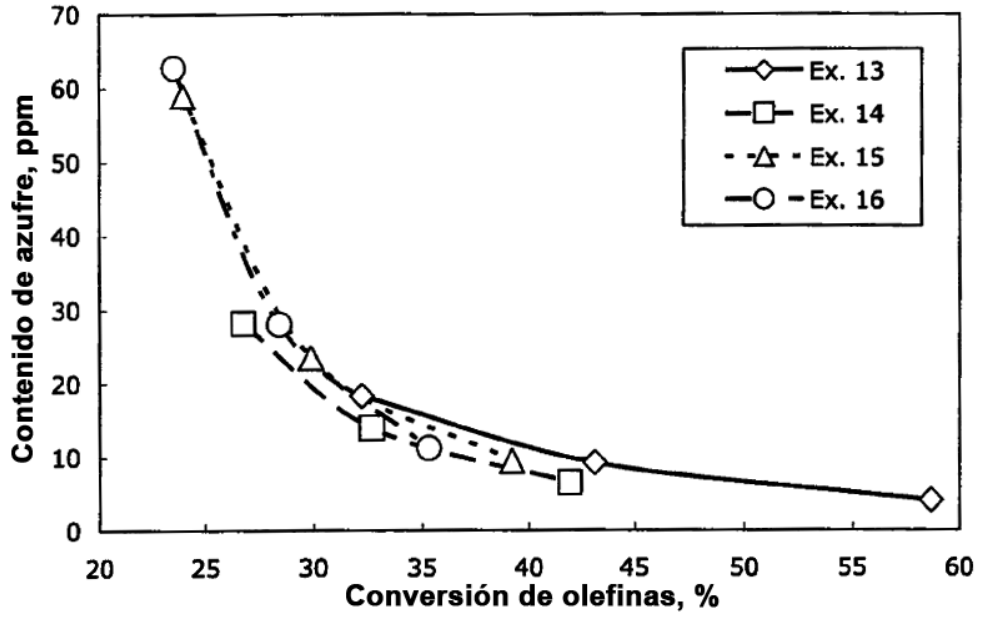


FIG. 4

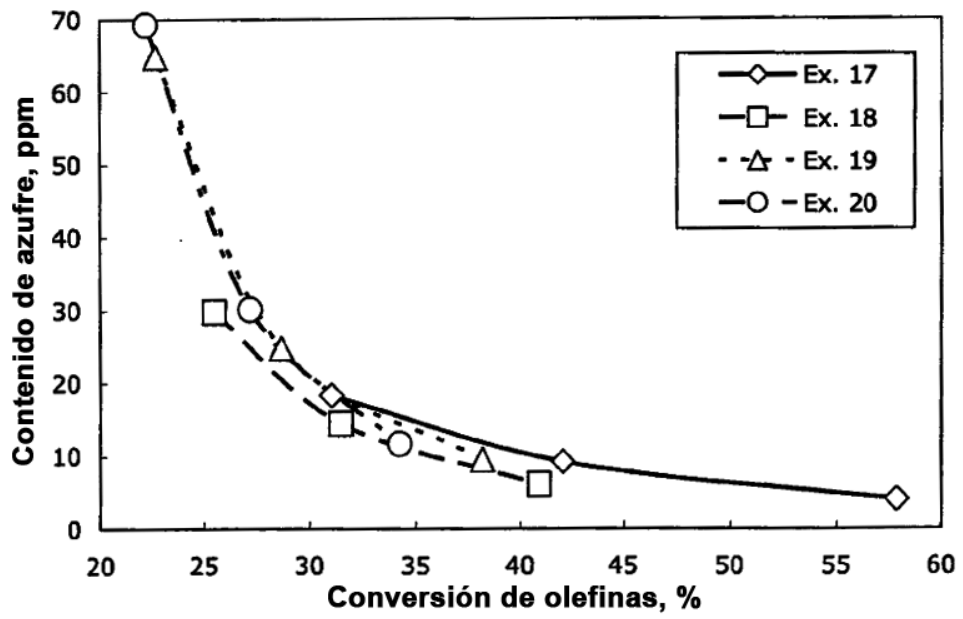


FIG. 5

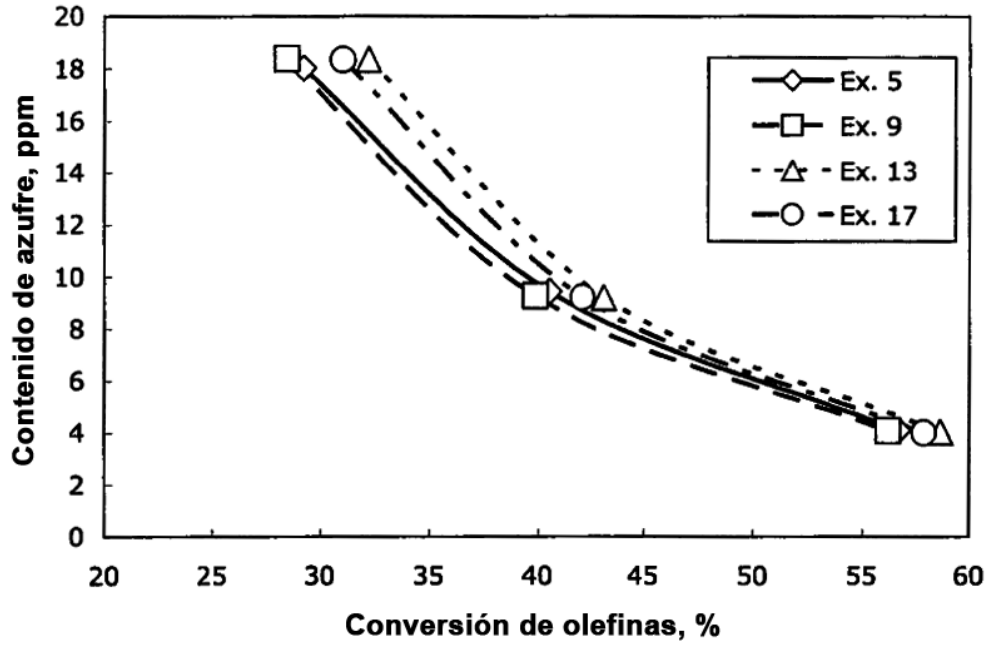


FIG. 6

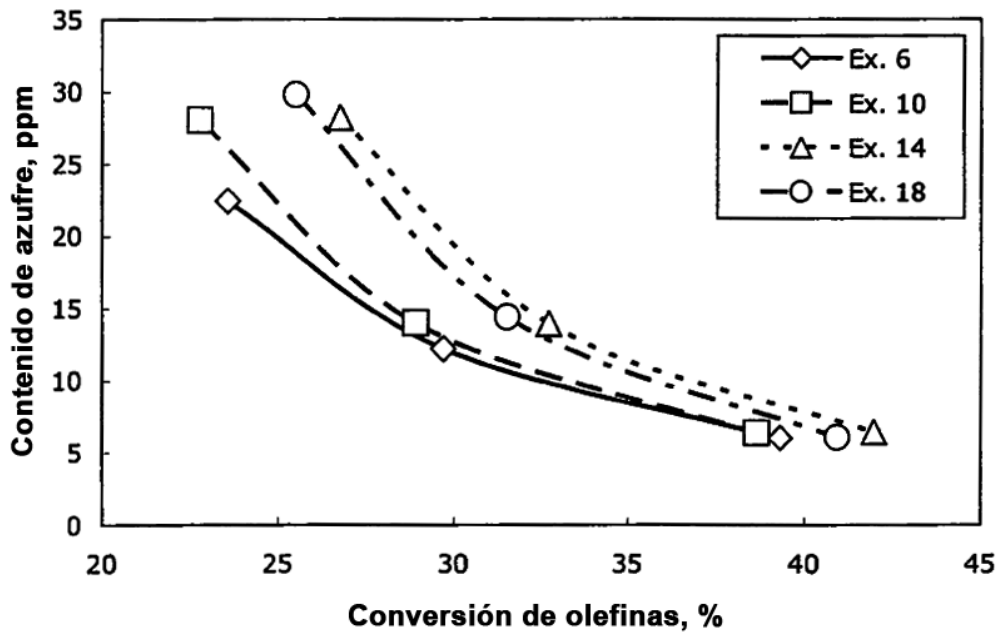


FIG. 7

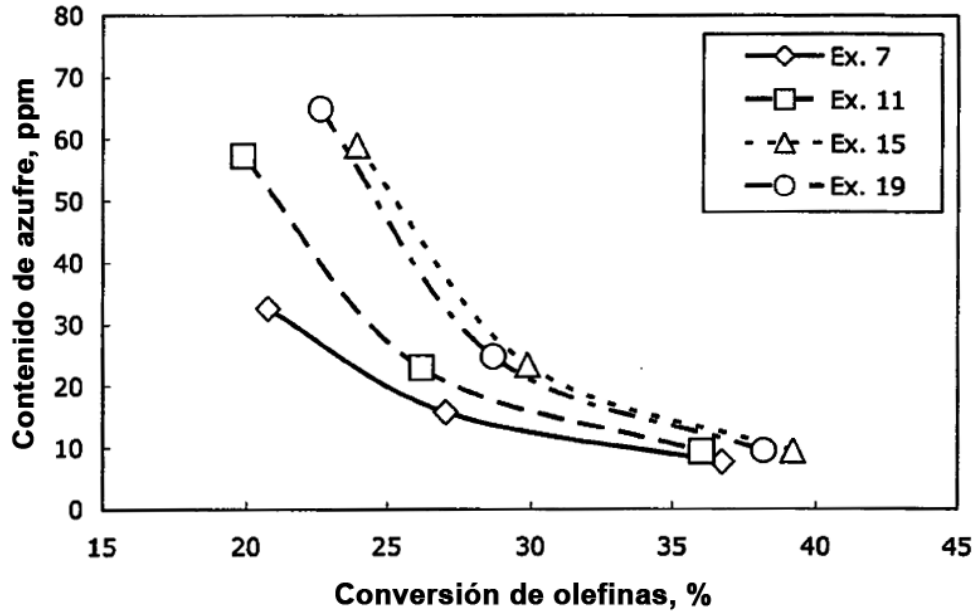


FIG. 8

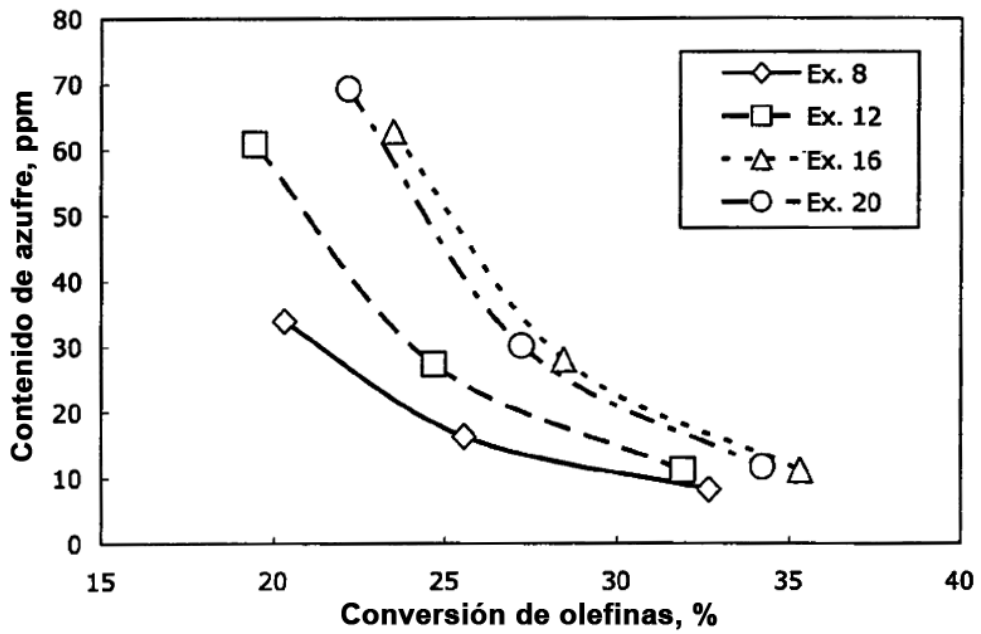


FIG. 9

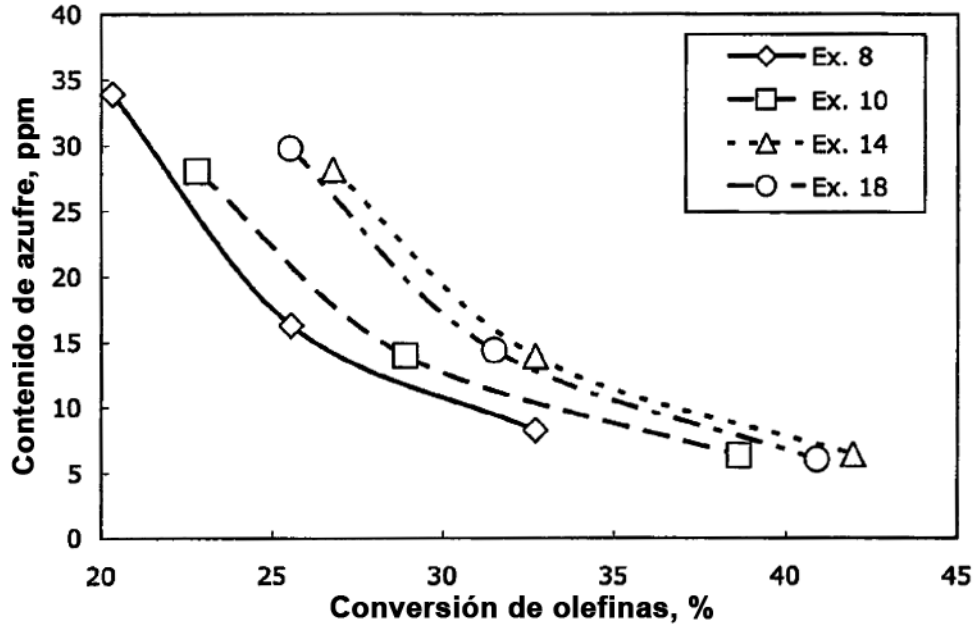


FIG. 10

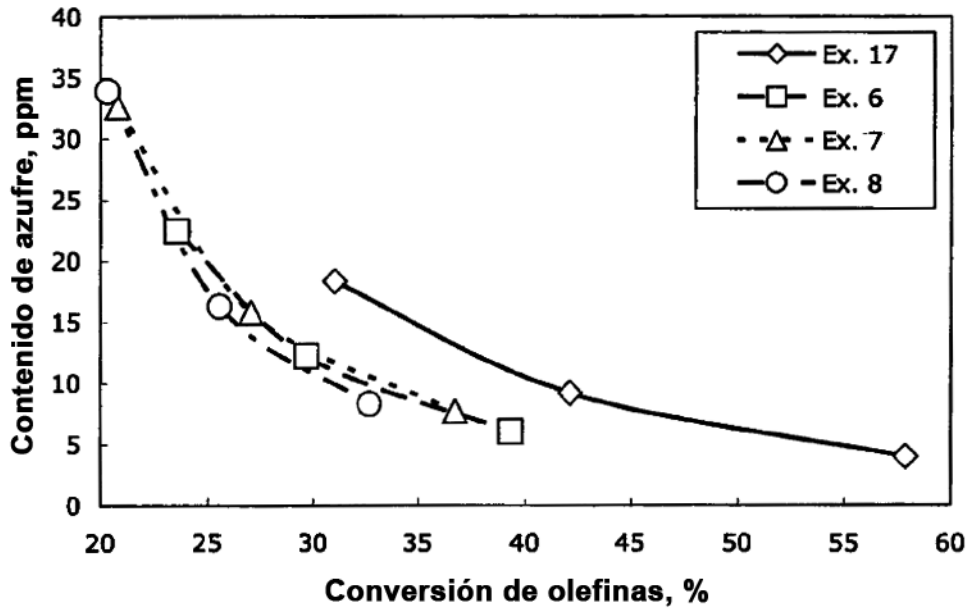


FIG. 11

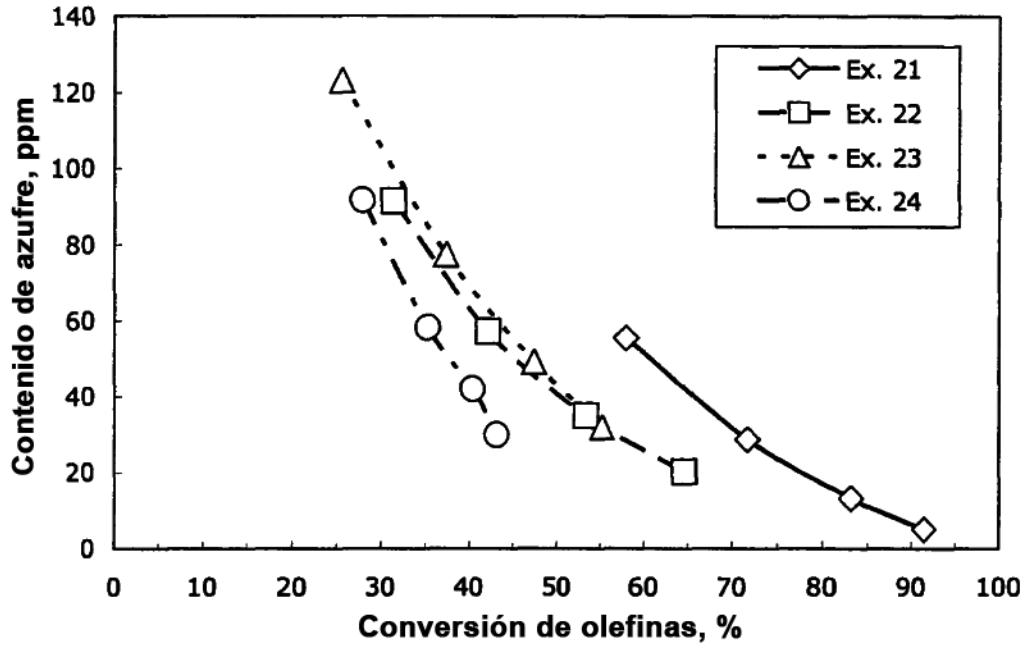


FIG. 12

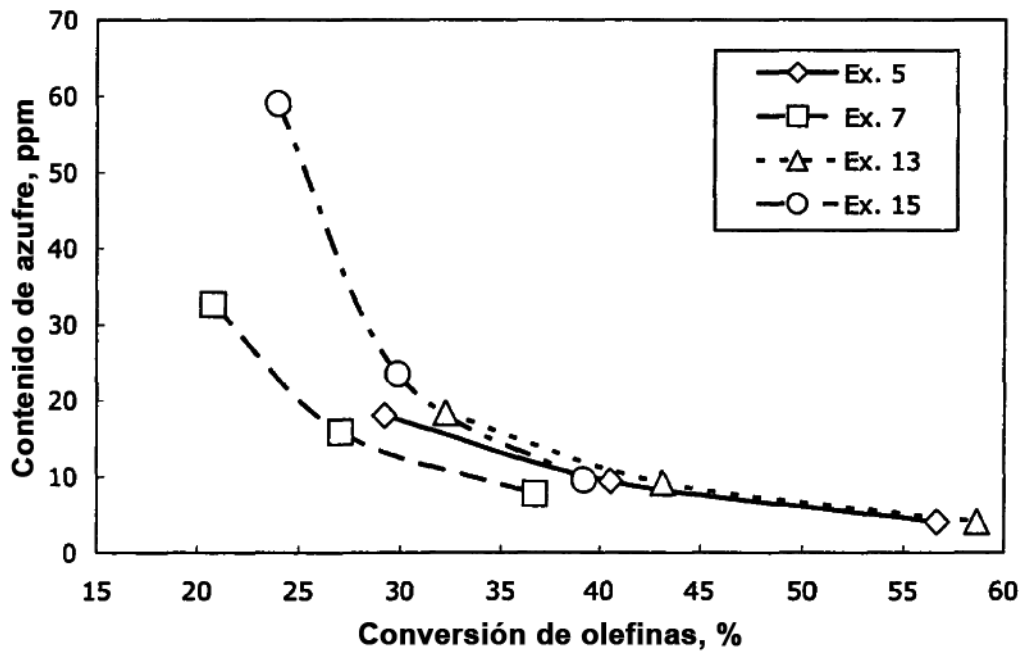


FIG. 13

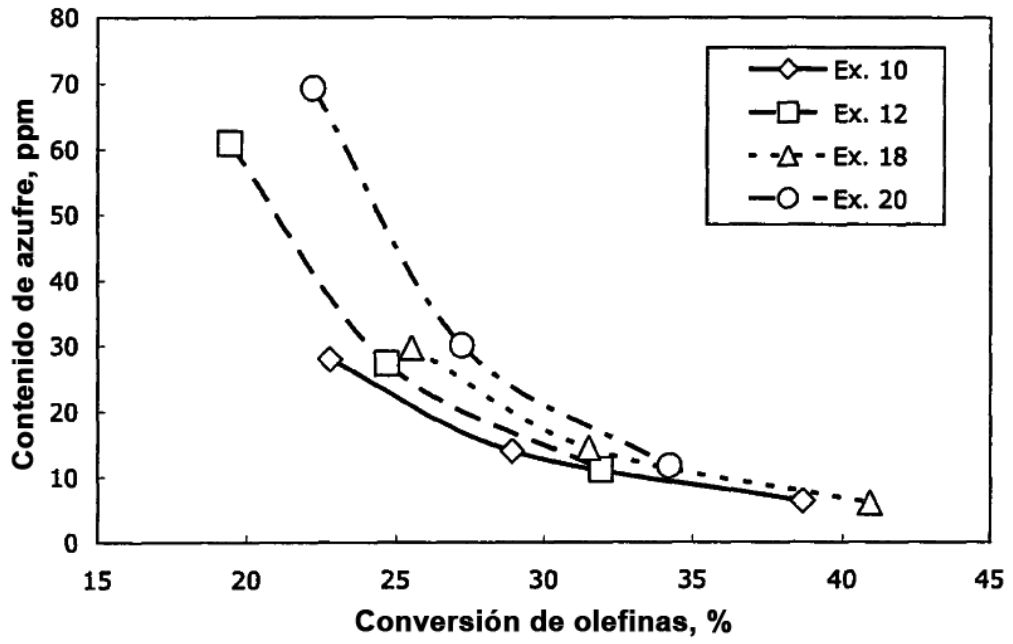


FIG. 14

