

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 984**

51 Int. Cl.:

C10G 45/00 (2006.01)

C10G 45/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2002 E 02789534 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 1461401**

54 Título: **Hidrodesulfuración de múltiples etapas de corrientes de nafta craqueadas con fraccionamiento entre etapas**

30 Prioridad:

30.11.2001 US 334572 P

18.10.2002 US 274021

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

01.02.2016

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)
1545 ROUTE 22 EAST P.O. BOX 900
ANNANDALE NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**COKER, JOHN, CALVIN;
BRIGNAC, GARLAND, BARRY;
HALBERT, THOMAS, R.;
MATRAGRANO, JOHN, G.;
GUPTA, BRIJENDA, N.;
WELCH, ROBERT, CHARLES, WILLIAM y
WINTER, WILLIAM, EDWARD, JR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 557 984 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

Hidrodesulfuración de múltiples etapas de corrientes de nafta craqueadas con fraccionamiento entre etapas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesulfuración selectiva de corrientes de naftas olefinicas que contienen una cantidad sustancial de azufre unido orgánicamente ("organoazufre") y olefinas. La corriente de naftas olefinicas se hidrodesulfura selectivamente en una primera etapa de eliminación del azufre, y la corriente de producto resultante, que contiene sulfuro de hidrógeno y organoazufre residual, se fracciona a una temperatura que produce una fracción ligera que contiene menos de alrededor de 100 ppm en peso de azufre unido orgánicamente, y una fracción pesada que contiene más de alrededor de 100 ppm en peso de azufre unido orgánicamente. A la fracción ligera se le extrae al menos una porción de su sulfuro de hidrógeno y se puede recuperar y conducir lejos del procedimiento para, por ejemplo, almacenamiento, procesamiento posterior, o mezclamiento con gasolinas. La fracción pesada se hace pasar a una segunda etapa de eliminación de azufre, en la que se elimina al menos una porción de cualquier azufre unido orgánicamente que quede.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se espera que las normativas de los niveles de azufre de las gasolinas de motores den como resultado la necesidad de producir gasolina de motor (mogas) con menos de 50 ppm en peso de azufre hacia el año 2004, y quizás niveles por debajo de 10 ppm en peso en años posteriores. En general, esto requerirá una desulfuración profunda de naftas craqueadas catalíticamente ("naftas cat"). Las naftas cat resultan de operaciones de craqueo, y contienen típicamente cantidades sustanciales tanto de azufre como de olefinas. La desulfuración profunda de la nafta cat requiere tecnología mejorada para reducir los niveles de azufre sin perder octano que acompaña a la saturación indeseable de olefinas.

La hidrodesulfuración es un procedimiento de hidrotratamiento empleado para eliminar azufre de hidrocarburos. La eliminación de organoazufre de la alimentación mediante conversión en sulfuro de hidrógeno se logra típicamente mediante reacción con hidrógeno sobre catalizadores soportados y no soportados azufrados de metales nobles, especialmente aquellos de Co/Mo y Ni/Mo. Pueden ser necesarias temperaturas y presiones duras para satisfacer las especificaciones de calidad del producto, o para suministrar una corriente desulfurada a un procedimiento subsiguiente sensible al azufre.

Las naftas olefinicas, tales como naftas craqueadas y naftas de coquizador, contienen típicamente más de alrededor de 20% en peso de olefinas. Al menos una porción de las olefinas se hidrogena durante la operación de hidrodesulfuración. Puesto que las olefinas son componentes con octano elevado, para el uso de combustibles en algunos motores es deseable retener las olefinas en lugar de hidrogenarlas hasta compuestos saturados, que típicamente tienen menor octanaje. Los catalizadores de la hidrodesulfuración recientes convencionales tienen actividad tanto de hidrogenación como de desulfuración. La hidrodesulfuración de naftas craqueadas usando catalizadores de desulfuración de naftas convencionales en procedimientos de arranque convencionales y en condiciones convencionales requeridas para la eliminación del azufre conduce típicamente a una pérdida significativa de olefinas a través de la hidrogenación. Esto da como resultado un producto combustible de menor grado que necesita un refinado adicional, tal como isomerización, mezclamiento, etc., para producir combustibles de mayor octanaje. Por supuesto, esto añade significativamente costes de producción.

La hidrodesulfuración selectiva, es decir, la hidrodesulfuración de una corriente con catalizadores selectivos, condiciones del procedimiento selectivas, o ambos, se puede emplear para eliminar el organoazufre a la vez que se minimiza la hidrogenación de olefinas y la reducción del octanaje. Por ejemplo, el procedimiento SCANfining de ExxonMobil Corporation desulfura selectivamente naftas cat con poca o ninguna pérdida del número de octano. Las patentes U.S. n^{os} 5.985.136, 6.013.598 y 6.126.814 describen diversos aspectos de SCANfining. Otros ejemplos son los documentos US4.140.626 y US6.303.020. Aunque se han desarrollado procedimientos de hidrodesulfuración selectivos para evitar la saturación significativa de olefinas y la pérdida del octano, el H₂S liberado en el procedimiento puede reaccionar con las olefinas retenidas para formar azufre mercaptánico mediante reversión. Tales mercaptanos se denominan a menudo como mercaptanos "recombinantes" o de "reversión".

Las tecnologías de eliminación del azufre se pueden combinar a fin de optimizar los objetivos económicos, tales como la minimización de la inversión de capital. Por ejemplo, los naftas adecuados para el mezclamiento en una gasolina de motor ("mogas") se pueden formar separando la nafta craqueada en diversas fracciones que son más adecuadas para las tecnologías individuales de eliminación del azufre. Aunque la economía de tales sistemas puede parecer favorable en comparación con una única tecnología de procesamiento, la complejidad global aumenta y la producción exitosa de mogas depende de numerosas operaciones críticas de eliminación del azufre. Las estrategias económicamente competitivas de eliminación del azufre, que minimicen la inversión de capital y la complejidad operacional, serían beneficiosas.

En consecuencia, existe la necesidad en la técnica de tecnología que reducirá el coste de hidrotratar naftas craqueadas, tales como naftas cat y naftas de coquizador.

SUMARIO DE LA INVENCION

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento como se define en las reivindicaciones anejas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En una realización, la materia prima comprende una o más corrientes de refinería del intervalo de ebullición de naftas olefinicas, que hierven típicamente en el intervalo de alrededor de 10°C (50°F) a alrededor de 232°C (450°F).

5 La expresión "corriente de naftas olefinicas", como se usa aquí, son aquellas corrientes que tienen un contenido de olefinas de al menos alrededor de 5% en peso. Los ejemplos no limitantes de corrientes de naftas olefinicas incluyen nafta de la unidad de craqueo catalítico fluida ("nafta FCC"), nafta craqueada a vapor, y nafta de coquizador. También se incluyen mezclas de naftas olefinicas con naftas no olefinicas, en tanto que la mezcla tenga un contenido olefinico de al menos alrededor de 5% en peso.

10 Las corrientes de refinería de naftas olefinicas contienen generalmente no solo parafinas, naftenos, y compuestos aromáticos, sino también compuestos insaturados, tales como olefinas de cadena abierta y cíclicas, dienos, e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefinicas. La materia prima de nafta olefinica también contiene típicamente una concentración global de olefinas que oscila tan elevada como alrededor de 60% en peso, más típicamente tan elevada como alrededor de 50% en peso, y lo más típico de alrededor de 5% en peso a alrededor de 40% en peso. La materia prima de nafta olefinica también puede tener una concentración de dienos hasta alrededor de 15% en peso, más típicamente menor que alrededor de 5% en peso, basado en el peso total de la materia prima. Las concentraciones elevadas de dienos son indeseables puesto que pueden dar como resultado un producto de gasolina que tiene una estabilidad pobre y color. El contenido de azufre de la nafta olefinica oscilará generalmente de alrededor de 300 ppm en peso a alrededor de 7000 ppm en peso, más típicamente de alrededor de 1000 ppm en peso a alrededor de 6000 ppm en peso, y lo más típico de alrededor de 1500 a alrededor de 5000 ppm en peso. El azufre estará presente típicamente como organoazufre. Esto es, azufre unido orgánicamente presente como compuestos de azufre tales como mercaptanos alifáticos simples, nafténicos, y aromáticos, sulfuros, di- y polisulfuros, y similares. Otros compuestos de organoazufre incluyen la clase de compuestos de azufre heterocíclicos tales como tiofeno y sus homólogos y análogos superiores. El nitrógeno también estará presente, y habitualmente oscilará de alrededor de 5 ppm en peso a alrededor de 500 ppm en peso.

Es muy deseable eliminar las impurezas de heteroátomos, tales como azufre, de las naftas olefinicas con tan poca saturación olefinica como sea posible. También es muy deseable convertir tantas especies de azufre orgánico de la nafta en H₂S con tan poca reversión mercaptánica como sea posible.

30 La invención se refiere al descubrimiento de que los niveles inesperadamente elevados de azufre se pueden eliminar de una corriente de nafta olefinica sin que tenga lugar saturación olefinica o reversión mercaptánica excesiva. En una realización, el procedimiento se hace funcionar en dos etapas de eliminación del azufre. La primera etapa de eliminación del azufre es una etapa de hidrosulfuración que comienza típicamente con una etapa de precalentamiento de la materia prima. La materia prima se precalienta típicamente antes de entrar en el reactor a una temperatura de entrada seleccionada de la primera etapa de la reacción de desulfuración. La materia prima se puede poner en contacto con una corriente gaseosa que contiene hidrógeno antes, durante, y/o después del precalentamiento. Una porción de la corriente gaseosa que contiene hidrógeno también se puede añadir en una localización intermedia en la zona de reacción de hidrosulfuración. La corriente que contiene hidrógeno puede ser hidrógeno sustancialmente puro, o puede estar en una mezcla con otros componentes encontrados en corrientes de hidrógeno de refinerías. Se prefiere que la corriente que contiene hidrógeno tenga poco, más preferiblemente nada de sulfuro de hidrógeno. Para los mejores resultados, la pureza de la corriente que contiene hidrógeno debería de ser al menos alrededor de 50% en volumen de hidrógeno, preferiblemente al menos alrededor de 75% en volumen de hidrógeno, y más preferiblemente al menos alrededor de 90% en volumen de hidrógeno. Es muy preferido que la corriente que contiene hidrógeno sea hidrógeno sustancialmente puro.

45 La primera etapa de eliminación del azufre se hace funcionar preferiblemente en condiciones de hidrosulfuración selectiva que variarán en función de la concentración y tipos de especies organoazufradas de la materia prima. Por "hidrosulfuración selectiva" se quiere decir que la zona de hidrosulfuración se hace funcionar de una manera para lograr un nivel de eliminación de azufre tan alto como sea posible, con un nivel de saturación olefinica tan bajo como sea posible. También se hace funcionar para evitar tanta reversión mercaptánica como sea posible. Generalmente, las condiciones de hidrosulfuración en las etapas primera y segunda son condiciones de hidrosulfuración selectiva, que incluyen: temperaturas de alrededor de 232°C (450°F) a alrededor de 427°C (800°F), preferiblemente de alrededor de 260°C (500°F) a alrededor de 355°C (671°F); presiones de alrededor de 414 a 5516 kPag (60 a 800 psig), preferiblemente de alrededor de 200 a 500 psig; caudales de alimentación de hidrógeno de alrededor de 178-1069 l/l (1000 a 6000 pies cúbicos estándar por barril (scf/b)), preferiblemente de alrededor de 178-534 l/l (1000 a 3000 scf/b); y velocidades espaciales horarias de líquido de alrededor de 0,5 h⁻¹ a alrededor de 15 h⁻¹, preferiblemente de alrededor de 0,5 h⁻¹ a alrededor de 10 h⁻¹, más preferiblemente de alrededor de 1 h⁻¹ a alrededor de 5 h⁻¹.

60 Esta primera etapa de eliminación del azufre puede comprender uno o más reactores de lecho fijo, cada uno de los cuales puede comprender uno o más lechos catalíticos. Aunque se pueden usar otros tipos de lechos catalíticos, se prefieren los lechos fijos. Tales otros tipos de lechos catalíticos incluyen lechos fluidizados, lechos turbulentos, lechos en suspensión, y lechos móviles. Se puede emplear enfriamiento entre las etapas entre los reactores, o entre

lechos catalíticos en el mismo reactor, puesto que puede tener lugar cierta saturación olefínica, y la saturación olefínica y la reacción de desulfuración son generalmente exotérmicas. Se puede recuperar una porción del calor generado durante la hidrodesulfuración. Cuando esta opción de recuperación del calor no es posible, el enfriamiento convencional se puede llevar a cabo a través de medios de enfriamiento tales como agua o aire de enfriamiento, o mediante el uso de una corriente de desactivación de hidrógeno. De esta manera, se pueden mantener más fácilmente las temperaturas óptimas de reacción.

En una realización, en la primera etapa de eliminación del azufre se emplea una cantidad catalíticamente eficaz de uno o más catalizadores de hidrotratamiento. Los catalizadores de hidrotratamiento adecuados pueden ser convencionales, e incluyen aquellos que comprenden al menos un metal del Grupo VIII, preferiblemente Co y Ni, más preferiblemente Co y/o Ni, y lo más preferible Co; y al menos un metal del Grupo VI, preferiblemente Mo y/o W, más preferiblemente Mo, sobre un material soporte de superficie específica elevada, preferiblemente alúmina. Otros catalizadores de hidrotratamiento adecuados incluyen catalizadores zeolíticos, así como catalizadores que contienen metales nobles, en los que el metal noble se selecciona de Pd y Pt. Está dentro del alcance de la presente invención que se pueda usar más de un tipo de catalizador de hidrotratamiento en el mismo lecho o en una disposición de lechos apilados. El metal del Grupo VIII está presente típicamente en una cantidad que oscila de alrededor de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de alrededor de 1 a 5% en peso. El metal del Grupo VI estará presente típicamente en una cantidad que oscila de alrededor de 1 a 20% en peso, preferiblemente de alrededor de 2 a 10% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 2 a 5% en peso. Todos los porcentajes en peso de los metales están basados en catalizador. Por "basados en catalizador" se quiere decir que los porcentajes se basan en el peso total del catalizador. Por ejemplo, si el catalizador tuviese un peso de 100 g, entonces 20% en peso de metal del Grupo VIII significaría que habría sobre el soporte 20 g de metal del Grupo VIII.

Preferiblemente, al menos un catalizador en la primera etapa de eliminación del azufre tiene las siguientes propiedades: (a) una concentración de MoO_3 de alrededor de 1 a 10% en peso, preferiblemente alrededor de 2 a 8% en peso, y más preferiblemente alrededor de 4 a 6% en peso, basado en el peso total del catalizador; (b) una concentración de CoO de alrededor de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente alrededor de 0,5 a 4% en peso, y más preferiblemente alrededor de 1 a 3% en peso, también basado en el peso total del catalizador; (c) una relación atómica Co/Mo de alrededor de 0,1 a alrededor de 1,0, preferiblemente de alrededor de 0,20 a alrededor de 0,80, más preferiblemente de alrededor de 0,25 a alrededor de 0,72; (d) un diámetro de poros de la mediana de alrededor de 60Å a alrededor de 200Å, preferiblemente de alrededor de 75Å a alrededor de 175Å, y más preferiblemente de alrededor de 80Å a alrededor de 150Å; (e) una concentración superficial de MoO_3 de alrededor de $0,5 \times 10^{-4}$ a alrededor de 3×10^{-4} g. MoO_3/m^2 , preferiblemente alrededor de $0,75 \times 10^{-4}$ a alrededor de $2,5 \times 10^{-4}$, más preferiblemente de alrededor de 1×10^{-4} a alrededor de 2×10^{-4} ; y (f) un diámetro promedio de tamaño de partículas menor que 2,0 mm, preferiblemente menor que alrededor de 1,6 mm, más preferiblemente menor que alrededor de 1,4 mm, y lo más preferible tan pequeño como sea práctico para la unidad del procedimiento de hidrodesulfuración comercial. Los catalizadores más preferidos también tendrán un grado elevado de área del plano del borde de sulfuro metálico según se mide mediante el ensayo de quimisorción de oxígeno descrito en "Structure and Properties of Molybdenum Sulfide: Correlation of O_2 Chemisorption with Hydrodesulfurization Activity", S.J. Tauster et al., Journal of Catalysis 63, p. 515-519 (1980). El ensayo de quimisorción de oxígeno implica realizar medidas del área del plano del borde, en las que se añaden pulsos de oxígeno a una corriente de gas portador y de este modo atraviesan rápidamente el lecho catalítico. Por ejemplo, la quimisorción del oxígeno será de alrededor de 800 a 2.800, preferiblemente de alrededor de 1.000 a 2.200, y más preferiblemente de alrededor de 1.200 a 2.000 μmoles de oxígeno/gramos de MoO_3 .

En una realización, en la primera etapa se emplea un catalizador soportado. Para el catalizador soportado, se puede usar cualquier material refractario adecuado, preferiblemente materiales de soporte de óxidos inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de materiales de soporte adecuados incluyen: zeolitas, alúmina, sílice, titania, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonos, circonia, tierra de diatomeas, óxidos de lantánidos, incluyendo óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de neodimio, óxido de itrio, y óxido de praseodimio; cromia, óxido de torio, urania, niobia, tántala, óxido de estaño, óxido de cinc, y fosfato de aluminio. Se prefieren alúmina, sílice, y sílice-alúmina. Es muy preferida la alúmina. Para los catalizadores con un grado elevado de área del plano del borde de sulfuro metálico de la presente invención, también se puede usar magnesia. Se ha de entender que el material de soporte puede contener una pequeña cantidad de contaminantes, tales como Fe, sulfatos, sílice, y diversos óxidos metálicos que pueden estar presentes durante la preparación del material de soporte. Estos contaminantes están presentes en las materias primas usadas para preparar el soporte, y preferiblemente estarán presentes en cantidades menores que alrededor de 1% en peso, basado en el peso total del soporte. Es más preferido que el material de soporte esté sustancialmente libre de tales contaminantes. Es una realización de la presente invención el que alrededor de 0 a 5% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,5 a 4% en peso, y más preferiblemente de alrededor de 1 a 3% en peso, de un aditivo esté presente en el soporte, aditivo el cual se selecciona del grupo que consiste en fósforo y metales u óxidos metálicos del Grupo IA (metales alcalinos) de la Tabla Periódica de los Elementos.

La corriente de producto procedente de la primera etapa de eliminación del azufre, que contendrá típicamente de alrededor de 100 a 1.000 ppm en peso de azufre unido orgánicamente así como sulfuro de hidrógeno que no se ha eliminado en la primera etapa de eliminación del azufre, se fracciona en una zona de fraccionamiento que se hace funcionar para producir una fracción ligera y una fracción pesada. El corte del fraccionamiento tendrá lugar a una

temperatura que producirá una fracción elevada que contiene menos de alrededor de 100 ppm en peso, preferiblemente menos de o igual a alrededor de 50 ppm en peso, de azufre unido orgánicamente. Esta temperatura estará típicamente en el intervalo de alrededor de 54°C (130°F) a 116°C (240°F), preferiblemente en el intervalo de alrededor de 82°C (180°F) a alrededor de 99°C (210°F). En general, la fracción ligera contendrá niveles relativamente elevados de olefinas, además de los niveles relativamente bajos de azufre. Esta fracción más ligera también contendrá algo del sulfuro de hidrógeno que se produjo durante la hidrodesulfuración de primera etapa mediante la conversión de especies de azufre unido orgánicamente. A la fracción más ligera se le extrae al menos una porción de su sulfuro de hidrógeno, y ahora es adecuada para el mezclado con el conjunto de gasolinas en la refinería. El sulfuro de hidrógeno extraído se desecha de una manera segura y medioambientalmente aceptable. Para este fin, se puede usar cualquier agente de extracción que sea adecuado. Los agentes de extracción convencionales y las condiciones de extracción son bien conocidos en la técnica, y los agentes de extracción no limitantes adecuados para uso aquí incluyen gas combustible, nitrógeno, y vapor.

La fracción más pesada contendrá niveles relativamente elevados de azufre y niveles relativamente bajos de olefinas. Esta fracción más pesada se lleva a una segunda etapa de eliminación del azufre, que es capaz de reducir el nivel de azufre unido orgánicamente de esta fracción pesada. Los ejemplos no limitantes de procedimientos de eliminación del azufre que se pueden usar en esta segunda etapa de eliminación del azufre incluyen hidrodesulfuración, adsorción, y extracción. Se prefiere la hidrodesulfuración, siendo más preferida la hidrodesulfuración selectiva. Tales condiciones de hidrodesulfuración se explicaron anteriormente. Se prefiere que la cantidad de organoazufre en la fracción ligera sea mayor que la cantidad de organoazufre en la corriente de producto procedente de la segunda etapa de eliminación del azufre, así como que sea mayor que la cantidad de organoazufre en una corriente compuesta tanto de la fracción ligera como de la fracción pesada. También se prefiere que la corriente combinada contenga de alrededor de 5 a 50 ppm en peso de organoazufre.

En otra realización, la invención se refiere a un método para regular el punto de corte en la etapa de fraccionamiento del procedimiento de desulfuración de la nafta. En el fraccionador, en el que la primera corriente de producto se separa en una fracción ligera y una fracción pesada, el punto de corte del fraccionamiento se seleccionaría a una temperatura que da como resultado la minimización del organoazufre presente en una corriente combinada que comprende la fracción ligera extraída y la segunda corriente de producto. El organoazufre se puede minimizar en un intervalo de nivel de azufre diana, y el nivel de azufre diana oscilará preferiblemente de alrededor de 0 ppm a alrededor de 50 ppm, basado en el peso de la corriente combinada. Este aspecto de la invención es particularmente beneficioso cuando se emplea la hidrodesulfuración selectiva en la primera etapa, y más particularmente cuando los mercaptanos de reversión presentes tras la primera etapa son mercaptanos pesados, tales como mercaptanos de C₅ o C₆ y superiores.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención.

Ejemplo 1 (Comparativo)

Una materia prima de nafta cat, cuyas propiedades se dan en la Tabla 1 más abajo, se hidrodesulfuró selectivamente en dos etapas. La primera etapa de eliminación del azufre usó un catalizador compuesto de alrededor de 4,3% en peso de MoO₃ y 1,2% en peso de CoO sobre un soporte de alúmina que tiene una superficie específica de alrededor de 280 m²/g y un diámetro medio de poros de alrededor de 95Å. La segunda etapa de eliminación del azufre usó un catalizador compuesto de alrededor de 15,0% en peso de MoO₃ y 4,0% en peso de CoO sobre un soporte de alúmina que tiene una superficie específica de alrededor de 260 m²/g y un diámetro medio de poros de alrededor de 80Å. Las condiciones del procedimiento usadas tanto en la primera etapa como en la segunda etapa se exponen en la Tabla 2 más abajo.

Tabla 1

Propiedades de la alimentación de nafta cat

Grado API	55,5
Densidad relativa, g/cc	0,757
Azufre, ppm en peso	1385
Índice de bromo, cg/g	70,2
Punto de ebullición (°F) °C	
5 % en vol	(141,4) 60,8
50 % en vol	(209,6) 98,6
95 % en vol	(354,6) 179,2

Tabla 2

Condiciones del reactor

Condiciones de funcionamiento	1ª etapa	2ª etapa
LHSV, h ⁻¹	3,4	7,0
EIT del reactor, (°F) °C	(518) 270	(515) 268
Relación de gas de tratamiento, (SCF/B) l/l	(1610) 287	(2000) 356
Pureza del gas de tratamiento, % mol. H ₂	100	75
Presión promedio del reactor, (psia) kPa	(268) 1848	(352) 2427
Presión parcial de H ₂ a la salida del reactor, (psia) kPa	(160) 1103	(166) 1145

- 5 Se analizó el producto de reacción tras la primera etapa, y el producto tras la segunda etapa, y los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Propiedades de los productos del reactor

	Producto de la primera etapa	Producto de la segunda etapa
Azufre total, ppm en peso	168	10,5
Índice de bromo, cg/g	56,1	34,1

- 10 Este ejemplo muestra que la nafta cat, tras la hidrodesulfuración, contiene 10,5 ppm en peso de azufre, y tiene un índice de bromo de 34,1 cg/g. El índice de bromo se traduce en un contenido de olefina de alrededor de 20,0% en peso.

Ejemplo 2

- 15 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el producto de la primera etapa se fraccionó en una fracción de C₅- 91°C (195°F) y una fracción de 91-221°C (195-430°F). El producto de la primera etapa y las fracciones se caracterizan en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Propiedades de los cortes de producto

	Producto de la primera etapa	Corte de C ₅ - 91 (195) tras la primera etapa	Corte de 91 - 221 (195 - 430) tras la primera etapa
Azufre, ppm en peso	168	19	260
Índice de bromo, cg/g	56,1	81,9	42,8

- 20 La fracción de C₅ -91°C (195°F) casi libre de azufre, una vez que se le ha extraído el sulfuro de hidrógeno, puede pasar directamente al mezclado de mogas. La fracción de 91-221°C (95-430°F) se procesa en una segunda etapa de hidrodesulfuración para eliminar la mayoría del azufre de este corte. Las propiedades de la fracción final y las propiedades de la nafta de intervalo completo se caracterizan en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Propiedades de la mezcla de producto de la segunda etapa y producto final

	Corte de 91 – 221°C (195 – 430°F) tras la segunda etapa	Producto total de C ₅ – 221°C (430°F) tras el hidrotratamiento
Fracción de nafta cat, % en peso	58,28	100
Azufre, ppm en peso	9,1	13
Índice de bromo, cg/g	27,2	48,6

5 En este ejemplo, la nafta de intervalo completo, tras la hidrodesulfuración, contiene 13 ppm en peso de azufre, y tiene un índice de bromo de 48,6 cg/g. El índice de bromo se traduce en un contenido de olefina de alrededor de 28,5% en peso.

10 A fin de realizar una comparación directa entre el procedimiento convencional sin fraccionamiento entre etapas frente al procedimiento de la presente invención con fraccionamiento entre etapas, se usó un modelo cinético para ajustar el caso del fraccionamiento entre etapas a un nivel de producto de 10,5 ppm en peso de azufre en las condiciones expuestas en la Tabla 6 a continuación con el procedimiento convencional. Los resultados ajustados se exponen en la Tabla 7 más abajo.

Tabla 6

Condiciones de funcionamiento usadas con el modelo cinético

Condiciones de funcionamiento	1ª etapa	2ª etapa
LHSV, h ⁻¹	3,4	3,1
EIT del reactor, (°F) °C	(518) 270	(515) 268
Relación de gas de tratamiento, (SCF/B) l/l	(1610) 287	(2000) 356
Pureza del gas de tratamiento, % mol. H ₂	100	75
Presión promedio del reactor, (psia) kPa	(253) 1744	(337) 2324
Presión parcial de H ₂ a la salida del reactor, (psia) kPa	(160) 1103	(168) 1158

15

Tabla 7

Propiedades de la mezcla de producto de la segunda etapa y producto final

	Corte de 91 – 221°C (195 – 430°F) tras la segunda etapa	Corte de C ₅ – 221°C(430°F) tras el hidrotratamiento
Fracción de nafta cat, % en peso	58,28	100
Azufre, ppm en peso	5,0	10,5
Índice de bromo, cg/g	17,4	42,7

20 En este ejemplo, la nafta de intervalo completo, tras la hidrodesulfuración, contiene 10,5 ppm en peso de azufre, y tiene un índice de bromo de 42,7 cg/g. El índice de bromo se traduce en un contenido de olefina de alrededor de 25% en peso.

Por comparación, el Ejemplo 2 conserva alrededor de 5% en peso más de olefinas que el Ejemplo 1 al mismo nivel de desulfuración. En base a la correlación de octano desarrollado a partir de los datos de la planta piloto, la conservación de alrededor de 5% en peso de olefinas da como resultado ahorros de (RON + MON)/2 de aproximadamente 0,7 de número de octano.

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para hidrodesulfurar corrientes de alimentación de nafta olefínica y retener una cantidad sustancial de las olefinas, corriente de alimentación la cual hierve en el intervalo de 10°C (50°F) a 232°C (450°F) y contiene cantidades sustanciales de azufre unido orgánicamente y olefinas, procedimiento el cual comprende:
- 5 a) hidrodesulfurar la corriente de alimentación en una primera etapa de eliminación del azufre en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrodesulfuración, en condiciones de reacción de hidrodesulfuración que incluyen temperaturas de 232°C (450°F) q 427°C (800°F), presiones de 414-5516 kPag (60 a 800 psig), y velocidades de gas de tratamiento de hidrógeno de 178-1069 l/l (1000 a 6000 pies cúbicos estándar por barril), para convertir al menos 50% en peso del azufre unido orgánicamente en sulfuro de hidrógeno y para producir una primera corriente de producto que contiene de 100 a 1.000 ppm en peso de azufre unido orgánicamente;
- 10 b) fraccionar dicha corriente de producto en una fracción ligera y una fracción pesada, en el que el punto de corte del fraccionamiento está a una temperatura tal que la fracción ligera contiene menos de 100 ppm en peso de azufre unido orgánicamente y algo de sulfuro de hidrógeno, y la fracción pesada contiene el resto del azufre unido orgánicamente;
- 15 c) extraer de la fracción ligera al menos una porción de su sulfuro de hidrógeno;
- d) alejar del procedimiento la fracción ligera extraída;
- e) conducir la fracción pesada a una segunda etapa de eliminación del azufre, en la que se elimina al menos una porción del azufre unido orgánicamente que queda, para producir una segunda corriente de producto.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el punto de corte es a una temperatura en la que el nivel de azufre unido orgánicamente de la fracción ligera es igual o menor que 50 ppm en peso.
3. El procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la corriente de alimentación de la nafta contiene de 1.000 a 6.000 ppm en peso de azufre, y hasta 60% en peso de concentración de olefinas.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de hidrodesulfuración comprende al menos un metal del Grupo VIII, y al menos un metal del Grupo VI sobre un soporte de óxido inorgánico, en el que los Grupos se seleccionan de la Tabla Periódica de los Elementos.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el soporte de óxido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en zeolitas, alúmina, sílice, titania, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonos, circonia, tierra de diatomeas, óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de neodimio, óxido de itrio, y óxido de praseodimio;
- 30 cromia, óxido de torio, urania, niobia, tántala, óxido de estaño y óxido de cinc.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el metal del Grupo VIII se selecciona de Ni y Co, y el metal del Grupo VI es Mo.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la cantidad de metal del Grupo VIII en el catalizador de hidrotratamiento es de alrededor de 1 a 5% en peso, y la cantidad de metal del Grupo VI es de alrededor de 1 a 15% en peso, porcentajes en peso los cuales se basan en el peso total del catalizador.
- 35 8. El procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que el catalizador de hidrodesulfuración comprende un componente catalítico de Mo, un componente catalítico de Co y un componente de soporte, estando presente el componente de Mo en una cantidad de 1 a 10% en peso calculada como MoO₃, y estando el componente de Co presente en una cantidad de 0,1 a 5% en peso calculada como CoO, con una relación atómica Co/Mo de 0,1 a 1.
- 40 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que (i) las corrientes de alimentación hierven en el intervalo de 10-221°C (50-430°F) y contienen de 1500-5000 ppm en peso de azufre unido orgánicamente y al menos 5% en peso de olefinas; (ii) las condiciones de reacción incluyen una presión de 414-1034 kPag (60-150 psig) y una velocidad de gas de tratamiento de hidrógeno de 356-712 l/l (2000-4000 pies cúbicos estándar por barril); y la segunda etapa de eliminación del azufre comprende hidrodesulfurar la fracción pesada en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración compuesto de al menos un metal del Grupo VIII y al menos un metal del Grupo VI.
- 45 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende recoger la fracción ligera extraída y combinarla con la segunda corriente de producto para formar una corriente de producto combinada.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el contenido del azufre unido orgánicamente en la fracción ligera extraída es mayor que el contenido de azufre unido orgánicamente en la segunda corriente de producto.
- 50 12. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el contenido del azufre unido orgánicamente en la fracción ligera extraída es mayor que el contenido de azufre unido orgánicamente en la corriente de producto combinada.