

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 567**

51 Int. Cl.:

C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2006** **E 06726947 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016** **EP 1891183**

54 Título: **Procedimiento para la hidrodesulfuración selectiva de nafta**

30 Prioridad:

13.05.2005 BR PI0502040

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

17.10.2016

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:

**DE ALMEIDA, RAFAEL MENEGASSI;
GOMES, JEFFERSON ROBERTO;
PACHECO, MARCELO EDRAL;
DUARTE, MARCUS VINICIUS;
ODDONE, ROGÉRIO y
STUART, GIANE RIBEIRO**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 586 567 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

Procedimiento para la hidrodesulfuración selectiva de nafta

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesulfuración selectiva de un flujo de nafta que contiene compuestos de organoazufre y olefinas. Más en concreto, el procedimiento comprende etapas de reacción en las que la carga de nafta se pone en contacto con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado y se separa H₂S del efluente de la primera etapa de reacción.

Antecedentes de la invención

10 Las características específicas del combustible para automóviles actuales y futuros apuntan a una reducción significativa del contenido de azufre, principalmente en gasolina, en el que la fuente principal de compuestos de organoazufre son las naftas de fraccionamiento catalítico fluidizadas (naftas FCC). Las naftas FCC normalmente tienen un contenido de azufre comprendido entre 1.000 y 1.500 mg/kg. Además de los compuestos de organoazufre, las naftas FCC normalmente tienen un contenido de olefina comprendido entre 25 % y 35% en masa.

15 Los procedimientos de lecho fijo de hidrodesulfuración (HDS) convencionales hacen que sea posible reducir el contenido de azufre en los flujos de nafta FCC, aunque las olefinas sean hidrogenadas en cierto grado, lo que da como resultado una disminución no deseada en la calificación de octano para un compuesto de gasolina que contiene un flujo hidrodesulfurado de una nafta FCC.

20 En consecuencia, existe una gran demanda para mantener la calificación de octano de la gasolina y de esta manera para que los procedimientos de reducción de azufre conserven las olefinas de nafta. Se conocen varios procedimientos para la hidrodesulfuración selectiva de naftas olefinicas, en los que la selectividad se entiende como la reducción del contenido de azufre aunque conservando al mismo tiempo las olefinas.

25 Por ejemplo, una nafta olefinica se puede separar inicialmente en dos fracciones de destilación de manera que únicamente la fracción pesada puede ser sometida a una reacción de hidrodesulfuración. Después de la reacción, ambas fracciones se restauran y se pueden conservar las olefinas en la fracción olefinica ligera. Este método proporciona gasolina con un contenido de azufre reducido y al mismo tiempo conserva su calificación de octano. Los documentos de patente US 2.070.295, 3.957.625 y 4.397.739 describen este tipo de procesamiento, aunque permanece parte de azufre en la nafta ligera. La solicitud de patente US 2003/0042175 describe un procedimiento con una etapa adicional para alquilar azufre tiofénico en la nafta ligera con el fin de concentrar el azufre en la nafta pesada.

30 Los documentos de patente US 3.957.625, 4.334.982 y 6.126.814 describen formulaciones catalíticas cuyas características catalíticas favorecen selectivamente la hidrodesulfuración y al mismo tiempo reducen la hidrogenación olefinica.

35 Preferiblemente, respecto a los catalizadores hidrorrefinantes habituales, los procedimientos HDS que comprenden naftas olefinicas utilizan catalizadores basados en óxidos de metal de transición del grupo VI B, preferiblemente MoO₃ y óxidos de metal de transición del grupo VIII, preferiblemente CoO en forma de sulfuros, soportados sobre un sólido poroso apropiado. Los soportes tienen de preferencia una acidez reducida por el uso de aditivos, o además su composición es de una acidez intrínsecamente baja. También se conocen variaciones en el contenido de metal con relaciones óptimas entre las mismas.

40 El documento de patente US 2.793.170 describe que las presiones bajas favorecen un menor grado de hidrogenación de olefinas sin perjudicar la hidrodesulfuración. La patente anterior también describe que además de las reacciones por las cuales se convierten compuestos de organoazufre, también existe una reacción que recombina el H₂S producido por las reacciones con las olefinas restantes, formando compuestos de mercaptano. Tal reacción hace que sea difícil obtener un contenido de azufre suficientemente bajo en el producto sin activar una hidrogenación extensa de las olefinas. Las altas temperaturas también impiden la reacción por lo que las olefinas se recombinan con H₂S.

45 La solicitud de patente del inventor BR-0202413-6, que corresponde a la solicitud publicada US 2004/0000507, describe el uso de una mezcla de al menos un compuesto no reactivo agregado con hidrógeno para activar la hidrodesulfuración selectiva de una carga de flujos de olefina fraccionados. La mezcla incrementa la dilución del hidrógeno en la reacción y minimiza la hidrogenación de olefina sin disminuir significativamente la conversión de compuestos de organoazufre. Además, la mezcla disminuye la concentración de H₂S generada en la reacción y minimiza la recombinación. Se puede ver que una relación más grande de gas por volumen de carga indica una disminución en el contenido de azufre del producto. Respecto a los compuestos no reactivos agregados, también se puede ver que el efecto deseado de la selectividad aumentada se obtiene no sólo con nitrógeno sino también con varios compuestos diluyentes y mezclas de los mismos. Se puede ver además que la disminución de la presión total no genera la misma selectividad de reacción obtenida mediante el uso de al menos un compuesto no reactivo agregado. Reduce la conversión de olefinas aunque incrementa el contenido de azufre del producto.

La solicitud de patente WO 03/085068 describe un procedimiento de hidrodesulfuración seleccionado en el que una carga mixta de nafta fluye con un contenido de olefina mayor de 5% m/m y reacciona en condiciones normales de hidrodesulfuración mientras está en contacto con un catalizador selectivo. Se pretende que el procedimiento reduzca el contenido de azufre más de un 90% y que hidrogene menos de un 60% de las olefinas en la carga. Se espera que la pérdida en la calificación de octano sea mayor a partir de flujos tratados por separado que a partir de naftas tratadas como una mezcla. El procesamiento conjunto de una mezcla de un flujo de nafta olefínica con una nafta no olefínica en una cantidad que varía de 10% a 80% en masa da como resultado un incremento de al menos 0,1 en la calificación de octano del producto final en comparación con el producto procesado por separado en dos cargas. Además de la nafta no olefínica, no hay otros componentes que se consideren para la mezcla de nafta olefínica. Además, ya que las naftas habitualmente tienen intervalos de temperatura de destilación similares, la nafta no olefínica formará parte de la formulación de gasolina final, por lo que se limita la aplicación de coprocesamiento.

Los documentos de patente US 6.429.170 y 6.482.314 describen un procedimiento para separar azufre a partir de nafta de fraccionamiento catalítico en una etapa de reacción única. El procedimiento utiliza un absorbente reactivo regenerable basado en Ni o Co parcialmente sulfurado en un soporte de ZnO. El óxido de zinc absorbe el H₂S resultante de la conversión de los compuestos organoazufrados, evitando la reacción de recombinación, dando así como resultado una selectividad de procedimiento. La solicitud de patente US 2003/0232723 utiliza nitrógeno en el procedimiento de adsorción con un adsorbente reactivo regenerable para reforzar la selectividad, en donde la fracción molar de hidrógeno en la mezcla (H₂ + N₂) debe ser mayor de 0,8.

Además de los procedimientos de una sola etapa descritos anteriormente y también con el fin de suprimir las reacciones de recombinación, los procedimientos de hidrodesulfuración se han aplicado en más de una etapa de reacción, en las que el H₂S generado en la reacción se separa entre las etapas.

El documento de patente US 2.061.845 describe el uso de más de una etapa de reacción con H₂S separado entre las etapas en el hidrotreamiento de gasolinas fraccionadas, lo que genera una menor hidrogenación de las olefinas y una disminución menor en la calificación de octano en comparación con un hidrotreamiento de una sola etapa. El documento de patente US 3.732.155 describe el uso de dos etapas en las que se separa H₂S entre las mismas y sin que la carga tenga contacto con hidrógeno en la segunda etapa de reacción.

El documento de patente US 3.349.027 describe el hidrotreamiento de naftas olefínicas en dos etapas, con una separación intermedia de H₂S y con una velocidad espacial (LHSV) alta, lo que hace posible separar virtualmente la totalidad de los mercaptanos. Los resultados sugieren que la velocidad de reacción de mercaptano es más bien alta, alcanzando rápidamente un equilibrio entre las olefinas presentes y el H₂S en el producto.

El documento de patente US 5.906.730 describe un procedimiento de hidrodesulfuración para una nafta fraccionada en dos o más etapas de reacción, en las que se separa entre 60 % y 90% del azufre en la carga de cada etapa, lo que permite una separación total de hasta 99% del azufre en la nafta original con una menor conversión de olefinas en comparación con una sola etapa de reacción.

El H₂S generado en cada etapa de reacción se separa antes de la siguiente etapa de manera que se impide la formación de mercaptano resultante de la recombinación de H₂S con las restantes olefinas. En el documento US 5.906.730 se reivindica la operación de las dos etapas de reacción para presiones parciales de hidrógeno específicas entre 0,5 y 3,0 MPa en la primera etapa y entre 0,5 y 1,5 MPa en la segunda etapa. Se cumplen las condiciones de presión parcial de hidrógeno reivindicadas en todas las condiciones de presión y los caudales de hidrógeno típicos para HDS de nafta fraccionada. No hay descripción ni sugerencia de ningún compuesto no reactivo agregado a la reacción de hidrodesulfuración que tenga como objetivo reducir la hidrogenación de olefina.

El documento de patente US 6.231.753 describe un procedimiento de hidrodesulfuración con dos etapas de reacción, en el que más del 70% del azufre se separa en la primera etapa y el 80% del azufre restante se separa en la segunda etapa, lo que genera una separación total de más del 95% de la carga de azufre. Entre las dos etapas, se separa H₂S. Con el fin de obtener una mejor selectividad (retención de olefinas) en comparación con los procedimientos de dos etapas descritos anteriormente, esta patente reivindica una segunda etapa en la que la temperatura y la LHSV sean mayores que aquellas en la primera etapa: una temperatura 10°C mayor y una LHSV al menos 1,5 veces mayor.

El documento de patente US 6.231.753, que informa del estado de la técnica, nos enseña que las unidades de hidrorrefinado hacen uso de hidrógeno que no ha reaccionado para llevar a cabo la reacción y que el hidrógeno consumido debe ser reabastecido. El mismo documento de patente nos enseña además que tales corrientes de reconstitución de hidrógeno comprenden más de 60% en volumen de hidrógeno y preferiblemente más de 80% en volumen, siendo el resto compuestos inertes tales como N₂, metano y similares.

Los denominados compuestos inertes que pueden constituir parte de la acumulación de hidrógeno resultan de procedimientos de preparación de hidrógeno. La presencia y concentración de los denominados compuestos inertes dependen de la presencia o no y de la eficiencia de las unidades de purificación de H₂. El hidrógeno típicamente se produce en unidades tales como conversión de vapor o como un producto secundario a partir de la conversión catalítica de nafta. Previamente al procedimiento de purificación, la corriente de hidrógeno de la conversión catalítica

5 contienen metano e hidrocarburos ligeros, mientras que desde la conversión de vapor de gas natural puede contener N_2 . El gas natural utilizado como alimentación de conversión también puede contener N_2 en cantidades menores de 10 % en volumen. Los procedimientos criogénicos, la separación de membrana y la adsorción en tamiz molecular – PSA (presión de adsorción oscilante) son las técnicas más utilizadas para la purificación de tales corrientes. En la técnica, los compuestos inertes son considerados contaminantes no deseados, de manera que el hidrógeno de reconstitución de alta pureza se utiliza para evitar la recolección de tales compuestos inertes en el reciclado de gas de las unidades de hidrorrefinado.

10 El documento de patente US 6.231.753 no tiene en cuenta la adición de compuestos no reactivos o inertes como medio para minimizar la hidrogenación de olefina. Por el contrario, dicha patente nos enseña que el hidrógeno de reconstitución es de preferencia una corriente de alta pureza. En caso de que la corriente de hidrógeno de reconstitución contenga compuestos inertes, la cantidad de tales compuestos en el medio de reacción dependerá de: (i) el caudal de reciclado en el sistema, (ii) el consumo de hidrógeno, (iii) el caudal de reconstitución, (iv) el equilibrio en los recipientes separadores, y (v) la presencia o no de tratamiento adicional del gas de reciclado para la separación de H_2S , lo cual también puede eliminar parte de los compuestos inertes.

15 La solicitud de patente de US 2003/0217951 describe dos etapas de reacción en las que se separa H_2S entre las mismas. Este procedimiento difiere de aquellos de las patentes mencionadas anteriormente en que más de 90% de azufre se convierte en la primera etapa y la velocidad de reacción en la segunda etapa es menor que en la primera etapa. Se puede obtener una velocidad de reacción más lenta a una temperatura menor que en la primera etapa.

20 El documento de patente US 6.736.962 describe un procedimiento de dos etapas para separar azufre, con una etapa intermedia de eliminación de H_2S entre las mismas. Una nafta olefínica previamente hidrodesulfurada que contiene menos de 30 mg/kg de compuestos sulfurados diferentes de mercaptano se procesa mientras se pone en contacto un catalizador con un gas de purga en dos condiciones posibles. Cuando el gas de purga es hidrógeno, el catalizador de la segunda etapa es un óxido irreductible (simplemente un soporte, sin actividad hidrogenante). Cuando el gas de purga es un compuesto gaseoso, tal como He , N_2 , Ar , CH_4 , gas natural, gas ligero y mezclas de los mismos que no contienen hidrógeno, el catalizador de la segunda etapa es un óxido de un metal del grupo VIII incrementado por un óxido de un metal del grupo VI B soportado (catalizador de hidrorrefinado). La invención no contempla mezclas de un gas de purga e hidrógeno.

30 Las condiciones típicas para cada etapa de reacción en los procedimientos HDS son: presiones que varían desde 0,5 hasta 4,0 MPaG, preferiblemente desde 2,0 hasta 3,0 MPaG; temperaturas que varían desde 260 hasta 340 °C, de manera preferible desde 260 hasta 360 °C; velocidad espacial (volumen procesado por hora por volumen de catalizador) o SV de 1 a $10\ h^{-1}$, velocidad de volumen de hidrógeno por volumen de carga procesada que varía de 35 a $720\ Nm^3/m^3$; y una pureza de hidrógeno normalmente mayor de 80% y de manera preferible mayor de 90%.

35 La literatura también indica que cuando se separa H_2S entre las etapas de reacción, la concentración de H_2S en la entrada de la segunda etapa preferiblemente debe ser menor de 0,05% en volumen (500 ppmv) o de manera más preferible, la concentración de H_2S en el gas producido por el segundo reactor debe ser menor de 0,05% en volumen de manera que se pueda volver a reciclar al primer reactor no tratado.

También se observan en la técnica múltiples procedimientos, indicativos de la importancia y las dificultades inherentes a los procedimientos selectivos para separar azufre de los flujos de nafta olefínicos.

40 En consecuencia, aún existe la necesidad de un procedimiento de hidrodesulfuración catalítico capaz de reducir el contenido de azufre en cargas de nafta FCC a un máximo, con un mínimo de hidrogenación de olefinas. Estos objetivos se han obtenido en el procedimiento de presente invención.

Breve descripción de la invención

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodesulfuración selectiva de un flujo de nafta que contiene compuestos organosulfurados y olefinas, lo cual reduce el contenido de azufre minimizando al mismo tiempo la hidrogenación de olefinas que se encuentran en la carga.

El procedimiento comprende una reacción de hidrodesulfuración catalítica en dos etapas por lo que la carga de nafta se pone en contacto con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, en donde H_2S se separa del efluente de la primera etapa de reacción.

50 En una etapa de reacción inicial, en condiciones de hidrodesulfuración en un reactor cargado con un catalizador hidrorrefinado, una carga de nafta se pone en contacto con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, en donde la fracción molar de H_2 varía de 0,2 a 1 y en donde la concentración de H_2S en la entrada del reactor se limita a un máximo de 0,1% en volumen. El efluente de la primera etapa de la reacción se somete después a una etapa para la separación de H_2S . Después, la nafta parcialmente hidrodesulfurada es bombeada a una segunda etapa de reacción en un reactor cargado con un segundo catalizador hidrorrefinado, en unas segundas condiciones de hidrodesulfurado, en donde se pone en contacto con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo

agregado en donde la fracción molar de H_2 varía desde 0,2 hasta 0,7, y con una concentración de H_2S en la entrada del reactor limitada a un máximo de 0,05% en volumen con el fin de recuperar una nafta hidrodesulfurada, cuya selectividad se mejora en comparación con los procedimientos del estado de la técnica.

5 El procedimiento de hidrodesulfuración de la presente invención conserva las olefinas y al mismo tiempo produce naftas olefinicas hidrodesulfuradas, ventajosamente mediante el uso de al menos un compuesto no reactivo agregado mezclado con hidrógeno y en condiciones de reacción de hidrodesulfuración optimizada durante ambas etapas o alternativamente durante solo la segunda etapa.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 ilustra los efectos del nitrógeno en la hidrodesulfuración e hidrogenación de olefinas en una carga de nafta para las etapas primera y segunda de la reacción, de acuerdo con los ejemplos 1 a 4, en donde H_2S se separa entre las dos etapas.

La figura 2 ilustra el estado de la técnica de un procedimiento de una sola etapa para una reacción de hidrodesulfuración que comprende una carga de nafta, de acuerdo con el ejemplo 5, con y sin nitrógeno mezclado con hidrógeno.

15 Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se refiere a un procedimiento de hidrodesulfuración catalítica en dos etapas de reacción que incluye una carga de una nafta que contiene olefinas y compuestos organosulfurados con un flujo que comprende una mezcla de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado. Se separa H_2S del efluente en la primera etapa de reacción y se recupera una nafta olefinica hidrodesulfurada, en el que el contenido de azufre típicamente se ha reducido en más de 90% en masa y las olefinas en la carga típicamente se han hidrogenado aun máximo de 40% en masa.

Las naftas olefinicas que contienen compuestos de organoazufre que se pueden aplicar al procedimiento de la presente invención incluyen, aunque no se limitan a, naftas de fraccionamiento catalítico; naftas de fraccionamiento catalítico fraccionado, las fracciones ligeras o pesadas de las mismas y fracciones estrechas; naftas y sus fracciones previamente hidrogenadas para separar dienos; naftas de coquificación retrasada, etcétera.

25 Las cargas típicas para los procedimientos de la presente invención incluyen naftas olefinicas que tienen una concentración de olefina que varía desde 20% hasta 50% en masa y una concentración de azufre que varía desde 300 hasta 7.000 mg/kg. Preferiblemente, la carga de nafta contiene una concentración de olefina que varía desde 25% hasta 35% en masa y una concentración de azufre desde 1.000 hasta 1.500 mg/kg. Las naftas obtenidas a partir de unidades de fraccionamiento catalítico frecuentemente contienen tal concentración de olefina y tal concentración de azufre.

30 Las naftas olefinicas también pueden contener dienos, lo cual no es deseable para un procedimiento si los dienos están presentes en una concentración elevada (que sobrepase 1,0 g/l₂/100 g). En este caso, la carga debe ser tratada de antemano mediante hidrogenación selectiva en condiciones de baja rigurosidad con el fin de hidrogenar únicamente los dienos y evitar así que se forme coque en los intercambiadores de calor y hornos corrientes arriba del reactor de la primera etapa de la reacción de hidrodesulfuración o en la parte superior del reactor.

La presente invención comprende una reacción en dos etapas realizada en condiciones habituales y velocidades volumétricas habituales, o velocidades menores para hidrógeno con respecto a la carga. Se mezcla al menos un compuesto no reactivo agregado con el hidrógeno para constituir un flujo que entra en el reactor preferiblemente a una temperatura mayor que el punto de condensación de la mezcla.

40 Los compuestos no reactivos agregados útiles para el procedimiento de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en nitrógeno, gases nobles, hidrocarburos saturados (C1 a C4) y mezclas de los mismos.

Para los propósitos de la invención, los compuestos no reactivos agregados deben constituir al menos 90% en volumen de los compuestos no reactivos en las condiciones del procedimiento de hidrodesulfuración. Además, el contenido de azufre de tales compuestos no reactivos es menor de 500 ppm y su contenido de olefina es menor de 10% en peso.

45 En cada etapa de hidrodesulfuración, se utiliza un catalizador de hidrorrefinado habitual. Típicamente, un catalizador de hidrodesulfuración contiene metales Ni o Co o Mo o W. Para los propósitos de la presente invención, los catalizadores de hidrorrefinado preferiblemente son aquellos que comprenden óxidos del grupo VI B y/o VII metales soportados sobre un material sólido poroso apropiado. Los catalizadores sulfurados que comprenden una mezcla de óxidos de un metal del grupo VIII de Ni o Co, y un metal del grupo VI B de Mo o W, antes del sulfurado, son los que se pueden utilizar en la invención. Los catalizadores que contienen CoO y MoO₃ proporcionan una mejor capacidad desulfurante en comparación con aquellos que contienen NiO y MoO₃, que dan como resultado una hidrogenación menos olefinica para el mismo grado de hidrodesulfuración. Los óxidos están soportados sobre un material sólido poroso. Ejemplos no limitativos de un sólido poroso son alúmina, sílice, zeolitas, titanio, carbono, fosfato de aluminio, óxido de zinc y tierra de diatomeas. Los

- 5 óxidos preferiblemente están soportados sobre alúmina o soportes de baja acidez. La acidez intrínseca de un soporte catalizador se puede reducir, ya sea mediante la utilización de óxidos mixtos tales como Al_2O_3 y MgO como un soporte o mediante depósito de compuestos de metal alcalinotérreo del grupo I y/o metales alcalinotérreos del grupo II. Además del óxido básico MgO , puro o mezclado con Al_2O_3 se pueden utilizar óxidos básicos tales como CaO , BeO , BaO , SrO , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , SmO_2 , K_2O , Cs_2O , Rb_2O , o ZrO_2 puros o mezclados con alúmina. El uso de una mezcla de varios catalizadores de hidrorrefinado también se puede tener en cuenta en los reactores de hidrodesulfuración, así como catalizadores desactivados que previamente han sido utilizados en otra unidad de hidrorrefinado.
- El contenido de metales del grupo VIB y del grupo VIII como óxidos en el soporte catalítico generalmente están en el intervalo de 5 a 30% en masa.
- 10 Los catalizadores descritos en el presente documento se pueden utilizar en cualquiera o en ambas etapas de reacción. Cada etapa de reacción puede comprender uno o más reactores de hidrorrefinado y cada reactor puede comprender una o más secciones de reacción. Cada sección de reacción puede comprender un catalizador diferente. El hidrógeno solo o el hidrógeno mezclado con el al menos un compuesto reactivo agregado o el al menos un compuesto no reactivo solo se agrega entre las etapas. Además de la adición de una corriente de gas, una parte de la carga o de los productos se puede agregar entre las etapas de reacción. Tal adición de corrientes entre las etapas de reacción tiene como objetivo reducir la temperatura de reacción antes de que la mezcla alcance la siguiente sección del reactor. Es bien conocido que la reacción de hidrogenación es exotérmica. Si no se controla con precaución la temperatura del producto, la hidrogenación de olefina puede ser extensa y se pueden formar puntos calientes en el reactor. Preferiblemente, la presencia de compuestos no reactivos agregados inhibe la hidrogenación de olefina y se adapta al calor de la reacción, de manera que el incremento de temperatura es limitado. De acuerdo con una condición preferida de la invención, se suministra con la misma la inyección de una corriente diseñada para tomar el calor entre las secciones del reactor.
- 15 De acuerdo con la invención, cada sección del reactor puede contener un catalizador de hidrorrefinado diferente, entre aquellos descritos anteriormente.
- 20 Además, cada etapa de reacción puede contener el mismo catalizador que la otra etapa. De manera alternativa, cada una de las etapas de reacción puede contener un catalizador diferente.
- El catalizador preferido incluye catalizadores de hidrorrefinado habituales tales como un catalizador de Co soportado en alúmina, sulfurado.
- Lo siguiente son condiciones de hidrodesulfuración normales: temperatura que varía entre 200 y 420 °C; presión de 0,5 a 5,0 MPaG; y LHSV de 1 a 20 h^{-1} .
- 30 Las altas temperaturas mejoran la eficiencia de hidrodesulfuración al impedir la reacción, por lo que H_2S se recombina con las olefinas restantes. Sin embargo, temperaturas muy altas (mayores de 420 °C) pueden hacer que el catalizador se desactive rápidamente. En la presente invención, el intervalo medio de temperaturas deseado en el medio reactivo es de 200 a 420 °C, preferiblemente de entre 240 y 380 °C, y más preferiblemente de 260 a 320 °C.
- 35 El calor liberado durante la hidrogenación de olefina no es deseable con este procedimiento debido a que hace que se incremente la temperatura del reactor. Dependiendo de la cantidad de calor liberado, puede ser necesario más de un lecho de catalizador, junto con inyección de hidrógeno o un flujo de hidrógeno, y al menos un compuesto no reactivo agregado a una temperatura inferior entre los dos lechos, de manera que se reduzca la temperatura del flujo de nafta antes de que llegue al siguiente lecho. Si son necesarios ambos lechos, también se pueden separar en más de un reactor.
- 40 Preferiblemente, las condiciones del procedimiento se optimizan con el fin de reducir la hidrogenación de olefina, y en consecuencia liberar menos calor. De manera ventajosa, este resultado se obtiene por la presencia de al menos un compuesto no reactivo agregado que inhibe la hidrogenación de olefina y que también es capaz de captar el calor generado en el medio reactivo.
- 45 Cuanto mayor es la presión, mayor es la hidrogenación de olefina haciendo así que el procedimiento sea menos selectivo. Al mismo tiempo, presiones muy bajas (menores de 1,0 MPaG) generan una conversión reducida de compuestos de organoazufre incluso aunque dicha corriente de al menos un compuesto no reactivo e hidrógeno se agreguen a nafta que contiene hidrógeno puro (una cantidad pequeña de compuesto no reactivo agregado). Por tanto, la presión en los reactores de hidrodesulfuración está preferiblemente entre 1,0 y 3,0 MPaG, y de manera más preferible entre 1,5 y 2,5 MPaG.
- 50 La combinación de la adición de al menos un compuesto no reactivo con la HDS en dos etapas y la separación de H_2S se pueden llevar a cabo de acuerdo con modos diferentes. Así, la adición de al menos un compuesto no reactivo se puede llevar a cabo en ambas etapas, en la primera etapa o en la segunda etapa.
- Se puede esperar que la simple adición de al menos un compuesto no reactivo en una o en ambas etapas del procedimiento en dos etapas de nafta HDS del estado de la técnica dé como resultado una mejora de la selectividad.

Sin embargo, los siguientes ejemplos ilustran que la adición de al menos un compuesto no reactivo o un compuesto inerte en la primera etapa deriva en una selectividad igual a menor que el estado de la técnica en dos etapas, sin ninguna ventaja o mejora en el procedimiento.

5 Por el contrario, la adición de al menos un compuesto no reactivo en ambas etapas o en la segunda etapa final, únicamente muestra mejoras significativas en comparación con el estado de la técnica.

De manera inesperada, la adición de al menos un compuesto no reactivo en la segunda etapa o etapa final, únicamente muestra una mejora en comparación con la adición de al menos un compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción.

Sin desear limitar el ámbito de aplicación de la presente invención, las mejoras en selectividad que se obtienen en el procedimiento HDS se pueden explicar en base a las siguientes consideraciones.

10 La limitación de H_2S en la entrada de cada etapa de reacción y, en consecuencia, la salida, limita la reacción de recombinación de H_2S con las olefinas restantes, de manera que reduce el contenido de azufre en el producto. La mejora en la selectividad se consigue mediante: (i) reducción del contenido de H_2S en la entrada de cada reactor o etapa de reacción, esto se consigue al separar H_2S en el hidrógeno y al menos una corriente de compuesto no reactivo que se pone en contacto con la carga olefínica, y (ii) separación de una etapa de reacción en dos etapas de reacción, más la separación de H_2S intermedio.

El trabajar con más etapas de reacción y separar H_2S antes de una siguiente etapa, puede derivar en una reducción máxima no deseable en la reacción de recombinación. No obstante, el uso de más de dos etapas de reacción no es industrialmente práctico. Al final de cada etapa de reacción, siempre existe un contenido de H_2S que resulta de la conversión en los compuestos sulfurados cargados, lo cual necesariamente deriva en recombinación.

20 Se cree que otra manera de reducir la reacción de recombinación además de la reducción del contenido de H_2S en la entrada de cada etapa de reacción, es reducir la concentración de H_2S mediante diferentes técnicas.

Modos alternativos para tal propósito son la reducción de la presión total y el incremento de la relación H_2 /carga.

25 La reducción de presión puede derivar en una concentración menor de H_2S . Sin embargo, la conversión de azufre tiofénico también puede disminuir (mediante una disminución de la concentración del compuesto sulfurado, el hidrógeno y el tiempo de residencia en el reactor), derivando esto en una separación de azufre total menor.

Además, el simple incremento en la relación de H_2 /carga da como resultado menos azufre en el producto final aunque un incremento en las concentraciones de hidrógeno, y la hidrogenación de olefina aumenta de manera correspondiente.

30 Por otra parte, la presente invención al combinarla separación de una parte mayor de H_2S formado mediante la separación en dos etapas, con la adición de al menos un compuesto no reactivo para sustituir H_2 , permite reducir la concentración de H_2S y al mismo tiempo disminuir el tiempo de hidrogenación de olefina como resultado de una menor concentración de H_2 .

Como se observará en los ejemplos siguientes, es posible observar la selectividad de HDS aumentada después de la adición de al menos un compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción.

35 De manera no esperada, en base al conocimiento del estado de la técnica, el ejemplo 3 de aplicación muestra que la adición de al menos un compuesto no reactivo en la primera etapa de reacción o etapa inicial da como resultado una selectividad igual o menor que en los procedimientos del estado de la técnica (ejemplo 1). De la misma manera, en el ejemplo 2, la adición de al menos un compuesto no reactivo en una segunda etapa de reacción o etapa final únicamente muestra selectividad mejorada en comparación con la adición de tales compuestos no reactivos en ambas etapas (ejemplo 4). Se analizaron las características de los compuestos de azufre obtenidos en la primera etapa de reacción para los ejemplos 1 y 3. Las condiciones de temperatura de las pruebas de los ejemplos 1 y 3 se variaron para obtener el mismo contenido de azufre del producto HDS al utilizar únicamente H_2 (ejemplo 1) y H_2 más al menos un compuesto no reactivo agregado (ejemplo 3). Para HDS más al menos un compuesto no reactivo agregado, el porcentaje de compuestos de mercaptano a partir de la recombinación es menor que el de solo H_2 . Es bien sabido que la conversión de compuestos de mercaptano no implica hidrogenación alguna, mientras que la separación de azufre tiofénico depende más de hidrógeno. También se sabe que los compuestos de mercaptano se desulfuran más fácilmente que los compuestos de tiofeno.

40 Por tanto, en el caso de al menos un compuesto no reactivo agregado más hidrógeno únicamente en la primera etapa, el azufre resultante más tiofénico es más difícil de disulfurar y requiere una rigurosidad mayor en la segunda etapa de reacción. De ese modo, la selectividad lograda en la primera etapa mediante el uso de al menos un compuesto no reactivo agregado se pierde en vista de la necesidad de una rigurosidad mayor en la segunda etapa utilizando únicamente H_2 , derivando esto en una mayor hidrogenación. Por tanto, la selectividad para este modo no deseado es la misma o peor que el estado HDS de dos etapas de la técnica utilizando únicamente H_2 .

En el caso del modo de la invención en el que ambas etapas contienen hidrógeno más al menos un compuesto no reactivo agregado, a pesar de que la carga de la segunda etapa es más tiofénica, la HDS final también es más selectiva, incluso para una rigurosidad mayor, siendo el proceso más selectivo que el estado de la técnica de dos etapas y H_2 únicamente.

5 Con respecto al modo preferido de la invención, con al menos un compuesto no reactivo agregado en la etapa de reacción final, se obtiene una conversión de azufre notablemente buena en la primera etapa únicamente con H_2 , no siendo grave la hidrogenación de olefina. De este modo, es posible estimular la HDS final a una selectividad aún mayor, lo que da como resultado la selectividad más alta posible entre los posibles ajustes de procedimiento (H_2 + al menos un compuesto no reactivo agregado en la primera etapa, en la segunda etapa o en ambas etapas).

10 Los ejemplos que se acompañan muestran que la solución considerada por la presente invención para el problema de selectividad de HDS, es decir, una reacción en dos etapas, disminuye la concentración de H_2S en la entrada de cada etapa y la inyección de al menos un compuesto no reactivo agregado en ambas etapas o en la etapa final que únicamente deriva en una selectividad mejorada en comparación con los procedimientos del estado de la técnica utilizando únicamente H_2 o una etapa que utilice H_2 más al menos un compuesto no reactivo agregado.

15 Cuando se agrega el al menos un compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción, es posible operar con tales composiciones diferentes en cada etapa.

En base a los ejemplos ilustrativos, es razonable suponer que se obtendrá una mayor selectividad a través de una relación molar mayor de H_2 en la mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado en la primera etapa de reacción en comparación con la segunda etapa de reacción. Además, la condición de selectividad más ventajosa será proporcionada por una relación molar menor de H_2 en la mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado en la segunda etapa de reacción.

20 Los intervalos típicos comprenden, para la primera etapa, la relación de H_2 entre 0,2 y 1,0 y entre 0,2 y 0,7 para la segunda etapa. Un intervalo preferido es de 1,0 para la primera etapa (únicamente hidrógeno) y entre 0,3 y 0,6 para la segunda etapa.

25 Debe tenerse en cuenta que la adición de compuestos no reactivos carentes de cualquier hidrógeno agregado a la segunda etapa de tratamiento, se describe en la técnica de un modo similar al proporcionado por la presente invención. No obstante, la parte de los compuestos de tiofeno a partir de la primera etapa de reacción no se convertirá, de manera que los contenidos de azufre bajos y la alta selectividad obtenida por los procedimientos actuales e ilustrados por los siguientes ejemplos no se obtendrán.

30 Otro aspecto se refiere a ámbitos de procedimiento industrial, que pueden ser varios.

La configuración de la unidad de hidrorrefinado habitual comprende el reciclado del hidrógeno no reactivo corriente abajo del presurizador de alta presión. Al reciclado de hidrógeno se agrega la reconstitución de hidrógeno para mantener la presión de la unidad en el nivel deseado, reabasteciendo hidrógeno consumido en las reacciones y perdido durante las etapas de separación de H_2S y disuelto en el producto líquido (en los separadores de gas y líquido).

35 Para dos etapas de reacción, se conocen varias instalaciones que comprenden reciclado de gas independiente en cada etapa o sólo un reciclado, en donde el gas desalida de una etapa de reacción se alimenta a la otra etapa. Para reciclados independientes en cada etapa, el gas de salida de cada etapa se recanaliza, más el hidrógeno reconstituido, en la entrada de tal etapa.

40 Dependiendo de los contenidos de H_2S y azufre de la carga de cada etapa de reacción, se puede llevar a cabo la separación de H_2S de varias maneras. En el caso de un reciclado único, si el contenido de azufre de la carga de la segunda etapa es pequeño, el H_2S en el gas de salida de la segunda etapa puede estar en un nivel tan bajo que no cree ningún inconveniente de recombinación y por tanto se pueda dirigir directamente a la primera etapa de reacción. Puesto que en la primera etapa de reacción el contenido de azufre será mayor, se debe separar H_2S del gas y del producto líquido que se va a dirigir a la segunda etapa de reacción.

45 Otras variaciones conocidas por los expertos en el caso de reciclados de gas independientes, simplemente serán una o dos unidades para la separación de azufre del gas. Si los reciclados de gas son independientes y el contenido de azufre en la carga de la segunda etapa es pequeño, el H_2S que se alcanza en el reciclado puede ser pequeño y no crear inconveniente alguno de recombinación y únicamente se puede requerir una etapa de separación de H_2S en el gas reciclado de la segunda etapa.

50 Instalaciones similares pueden ser sencillas para los expertos con el fin de provocar las reacciones de dos etapas en presencia de al menos un compuesto no reactivo agregado en las condiciones que se reivindican en la presente invención. Además de la inyección de H_2 reconstituido, el al menos un compuesto no reactivo, una cantidad del cual puede haberse perdido por solubilidad en los productos o si no durante las etapas de separación de azufre, se puede reabastecer. Tras la inyección de corrientes de H_2 y de al menos un compuesto no reactivo, el mantenimiento de las

condiciones deseadas se puede obtener manteniendo la presión de unidad y la presión de H₂ deseadas en la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo agregado.

Además de una inyección separada de H₂ y al menos un compuesto no reactivo agregado, es posible agregar ambos compuestos en una corriente única o al menos parte del compuesto no reactivo agregado junto con el hidrógeno.

5 Así, algunos procedimientos para la elaboración de H₂ derivan en H₂ contaminado por los denominados compuestos inertes tales como N₂ o metano y etano. Sin embargo, las pérdidas de solubilidad de H₂ y tales compuestos son diferentes y no sería posible controlar en condiciones arbitrarias las composiciones de reciclado, dependiendo tales composiciones del grado de consumo de H₂ y de la pérdida de compuestos no reactivos o inertes. Tal práctica no es conveniente ya que el medio completo para mantener las condiciones de operación en parámetros deseados no se puede proporcionar.

En el caso de composiciones similares de la mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo agregado en una etapa de reacción, el gas de salida de la primera etapa, si el compuesto no reactivo es no condensable, después de la separación de H₂S del efluente, dicho gas puede ser alimentado a la segunda unidad y después se puede reciclar a la primera etapa de reacción.

15 En caso de que el contenido de azufre de la carga de la segunda etapa sea bajo, puede no ser necesario adecuar el contenido de azufre del gas de salida de la segunda etapa para ocuparse de que el límite superior del contenido de H₂S en la entrada de la primera etapa de reacción sea de 0,1% en volumen.

De la misma manera, la etapa de separación de H₂S de la salida de la primera etapa debe ser eficaz en un grado tal que en la entrada de la segunda etapa de reacción el contenido de H₂S sea menor de 0,05% en volumen.

20 La reconstitución de al menos un compuesto no reactivo agregado e hidrógeno se puede realizar en una o en ambas etapas, o de manera separada en una u otra etapa, con consecuencias para las condiciones de operación en cada etapa, lo que deriva en variaciones pequeñas en las composiciones de la corriente de reciclado en cada etapa de proceso, siendo dichas modificaciones determinadas fácilmente por los expertos.

25 En la invención en la que diversas composiciones de H₂ y al menos un compuesto no reactivo agregado en cada etapa de reacción incluyen el caso de hidrógeno solo en una de las etapas, los reciclados de gas deben ser independientes. La etapa de separación de H₂S se requiere en los efluentes de la primera etapa de reacción, y puede ser requerida o no en los efluentes de la segunda etapa de reacción. Esto dependerá principalmente del contenido de azufre de la carga de la segunda etapa, para que siga las bases recomendadas de H₂S máximo como la entrada de la etapa de reacción.

30 Otras instalaciones de procedimiento diseñadas para ocuparse de los modos preferidos de la invención son posibles y evidentes para los expertos y no constituyen materia inventiva. Por tanto, se pueden usar medios bien conocidos en la técnica de transporte de fluidos, separación de productos, separación de H₂S, reconstitución de H₂ y compuestos perdidos para obtener las condiciones requeridas para los modos de invención.

35 El al menos un compuesto no reactivo agregado en el estado de vapor en condiciones de condensación, corriente abajo del reactor, es de preferencia ligeramente soluble en el producto al mantenerse con hidrógeno en el reciclado de gas, y se dirige preferiblemente a la torre de absorción de H₂S para absorber H₂S formado durante las reacciones de HDS. El hidrógeno consumido, así como el gas no reactivo perdido a través de solubilización en el producto en el separador de alta presión, se debe abastecer para permitir que la composición de gas reciclado se mantenga constante y que el compresor reciclado funcione en su condición de operación óptima.

40 La adición de al menos un compuesto no reactivo se puede llevar a cabo intermitentemente o de manera continua. Los procedimientos para llevar a cabo un reciclado son bien conocidos en la técnica. Los límites de concentración para el contenido de los compuestos con los que tiene relación la presente invención se pueden establecer de igual manera. Los compuestos se pueden agregar o purgar para mantener la concentración deseada. Otra alternativa es la inyección y la purga continua de al menos un compuesto no reactivo agregado, siempre que el medio de separación de hidrógeno de dichos compuestos y el hidrógeno reciclado solo, sean variables.

45 A continuación, se describe el procedimiento de la presente invención:

a) Durante una etapa de reacción inicial, en condiciones de hidrosulfuración y utilizando un reactor cargado con un catalizador de hidrorrefinado, poner en contacto una carga de nafta con un flujo de hidrógeno y, opcionalmente, al menos un compuesto no reactivo agregado, en donde la fracción molar de H₂ disminuye dentro del intervalo de 0,2 a 1 y con la concentración de H₂S en la entrada del reactor limitada a un máximo de 0,05 % en volumen para producir un efluente;

50 b) Separar H₂S del efluente de reacción de la primera etapa para obtener nafta parcialmente hidrosulfurada; y

e) Canalizar la nafta parcialmente desulfurada de la etapa b) a una reacción en una segunda etapa, en un reactor cargado con un segundo catalizador de hidrorrefinado en segundas condiciones de hidrosulfuración y poner en

- 5 contacto esta nafta con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, con la fracción molar de H_2 que varía de 0,2 a 0,7 y con la concentración de H_2S en la entrada del reactor limitada a un máximo de 0,05% en volumen, en donde la fracción molar de H_2 en la segunda etapa de reacción es menor que la fracción molar de H_2 en la primera etapa de reacción para recuperar una nafta hidrodesulfurada que tiene una selectividad de reacción mayor que aquellas de los procedimientos de la técnica.
- 10 En consecuencia, la presente invención comprende una reacción de hidrodesulfuración en dos etapas, en condiciones de procedimiento normales, en donde la carga de nafta olefínica se pone en contacto con un catalizador de hidrorrefinado y un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, en donde el H_2S se separa entre las dos etapas de reacción. Preferiblemente se utiliza nitrógeno como el compuesto no reactivo agregado en el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado.
- 15 Para cada posible combinación del procedimiento de la presente invención, la relación del volumen de flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado al volumen de la carga procesada típicamente se encuentra entre 100 y $1.000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, preferiblemente entre 200 y $800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ y de manera más preferible entre 300 y $600 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.
- 20 Puede ser necesario proporcionar flujos de reconstitución de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado con el fin de mantener la relación molar de H_2 o del H_2 y al menos una corriente de compuesto no reactivo agregado y la relación entre el volumen del flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado por volumen de la carga procesada en las condiciones deseadas para la invención. Mediante el mismo signo, las operaciones que comprenden reciclado, separación de productos secundarios y entubamiento de líquidos encontrados en cualquier procedimiento conocido en la técnica se pueden utilizar en la presente invención.
- 25 En la entrada del reactor, en la primera etapa de reacción, la concentración de H_2S preferiblemente es menor de 0,05% en volumen. Los niveles mayores de 0,1% en volumen comprometen la HDS selectiva debido a la recombinación significativa del H_2S con las olefinas restantes.
- 30 Se puede utilizar cualquier método conocido para separar el H_2S del efluente de la primera etapa de la reacción. Estos métodos incluyen, aunque no se limitan a, condensación, separación, destilación, contacto con un producto líquido de flujo contrario con un gas que no contiene H_2S , rectificación y absorción con una solución de monoetanolamina/dietanolamina (MEA/DEA), adsorción, membranas y lavado con una solución alcalina.
- 35 En la entrada del reactor, en la segunda etapa de reacción, la concentración de H_2S es preferiblemente menor de 0,025% en volumen. Concentraciones mayores de 0,05% en volumen deterioran la HDS selectiva debido a la recombinación significativa del H_2S con las olefinas restantes.
- 40 El contenido de H_2S en la alimentación de la primera etapa debe ser menor de 1.000 ppmv, y la de la segunda etapa, menor de 500 ppmv. Preferiblemente, el origen de la mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado es el reciclado de gas más las corrientes de reconstitución, el H_2S del producto de la primera etapa necesariamente se separa. El reciclado puede tener origen en la primera así como en la segunda etapa de reacción. En caso de que se origine en la segunda etapa y sino existe una sección de separación de H_2S en la primera etapa, el contenido de azufre de la carga de la segunda etapa debe ser tal que no genere un contenido de H_2S mayor de 1.000 ppmv en la carga de la primera etapa. Contenidos mayores de H_2S en la primera etapa pueden generar una cantidad de mercaptanos que impidan la obtención de los contenidos de azufre en el producto de la primera etapa que permitan una eliminación elevada de azufre en la segunda etapa, también como consecuencia de la reacción de recombinación.
- 45 En el caso particular en el que se utiliza al menos un compuesto no reactivo agregado en la segunda etapa únicamente, no es posible reciclar gas de la segunda etapa a la primera.
- 50 Las instalaciones posibles para la separación de H_2S y reciclado de flujos son bien conocidas en la técnica y se pueden seleccionar de aquellas que respondan a límites de H_2S de más de 0,1% en la entrada del reactor en la primera etapa de hidrodesulfuración y de 0,05% de H_2S en la entrada del reactor en la segunda etapa de la reacción.
- 55 Preferiblemente, se mezclan el flujo de hidrógeno y el al menos un compuesto no reactivo agregado que proviene del reciclado del gas efluente de hidrodesulfuración, o la primera o la segunda etapa, con las cuales se reconstituyen flujos de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado. Además, el reciclado del gas efluente de la reacción y la etapa de separación de H_2S se pueden separar para cada etapa, en particular si existen composiciones diferentes del flujo de hidrógeno y el al menos un compuesto no reactivo agregado en cada etapa de reacción.
- 60 El reabastecimiento del al menos un compuesto no reactivo agregado en el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado se incrementa cuando este último se condensa y solubiliza en el efluente líquido a partir de la hidrodesulfuración. Las pérdidas de dicho compuesto pueden presentarse también como consecuencia de etapas de separación de H_2S .
- 65 Cuando se condensa el al menos un compuesto no reactivo agregado y se solubiliza en el efluente líquido, se puede separar por destilación o por cualquier método de separación y también puede formar parte de la corriente de nafta

hidrodesulfurada recuperada en el procedimiento, y se puede agregar sin ningún peligro a la composición de gasolina final.

Preferiblemente, el al menos un compuesto no reactivo agregado se vaporiza en condiciones de condensación, corriente abajo del reactor y después se mezcla con hidrógeno para formar un gas reciclado.

5 Algunos modos utilizados para producir hidrógeno pueden derivar en el al menos un compuesto no reactivo que se agregue al procedimiento de la invención. La conversión de vapor diseñada para obtener la carga de unidades de síntesis de amoníaco proporciona una mezcla de N_2 y H_2 . Es posible procesar una corriente de reconstitución que contenga N_2 y H_2 , no obstante, si la unidad comprende un reciclado de gas, la composición del gas reciclado varía dependiendo de las condiciones de operación de: (i) los recipientes para separación de líquidos, (ii) la etapa de separación de H_2S , que da como resultado la pérdida de solubilidad de los caudales de gas reciclado, y finalmente (iii) el consumo eficaz de hidrógeno en el reactor, siendo esto una función de las mismas condiciones de operación y siendo el factor dominante de reabastecimiento de hidrógeno en el reactor.

15 Por tanto, la condición preferida es tener independiente al menos un compuesto no reactivo agregado y corrientes de reconstitución de hidrógeno. El control de los caudales de reconstitución se puede realizar de manera que reconstituyan el H_2 consumido en la reacción y la pérdida agregada de compuesto no reactivo de para mantener la proporción molar de hidrógeno en la corriente de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado, la relación de H_2 y el al menos un compuesto no reactivo agregado por carga y la presión en las condiciones deseadas.

20 En consecuencia, el gas reciclado de la primera etapa de reacción preferiblemente se hace pasar a través de una etapa para la separación de H_2S antes de regresar al reactor de hidrodesulfuración, con el fin de ajustar la concentración de H_2S a un nivel menor de 0,1% en volumen.

El medio para separar H_2S del gas reciclado puede incluir, aunque no se limita a, unidades de absorción que utilizan dietanolamina (DEA) o monoetanolamina (MEA) y lavado con una solución alcalina.

25 En el caso de un gas reciclado que provenga de la segunda etapa de hidrodesulfuración, cuando no exista un área de separación de H_2S , la concentración de los compuestos organosulfurados en la segunda etapa de reacción debe ser tal que no genere un incremento en la concentración de H_2S mayor de 0,1% en volumen en la entrada del reactor en la primera etapa de reacción, o 0,05% en volumen en la entrada del reactor en la segunda etapa de reacción.

30 Además, se sabe que una concentración elevada de H_2S presente en la mezcla de reacción provocará recombinación de H_2S con las olefinas restantes, formando compuestos mercaptánicos. En consecuencia, durante la segunda etapa de reacción, es posible utilizar únicamente al menos un compuesto no reactivo agregado para estimular la conversión de parte de estos compuestos mercaptánicos, aunque no la conversión de los compuestos tiofénicos, los cuales aún están presentes y los cuales dependen de hidrogenación para su conversión.

35 Se describe lo siguiente: (a) métodos de intercambio de calor que incrementan la temperatura del flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado a las condiciones de reacción; (b) métodos que facilitan el envío por tubería de la mezcla de reacción al reactor de hidrodesulfuración; (c) métodos para separar productos gaseosos y líquidos; (d) métodos para separar H_2S de flujos de gas y de líquido; (e) métodos para reciclar flujos de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado para las etapas de reacción; y (f) métodos para mantener la fracción molar de hidrógeno y la relación del volumen de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado al volumen de carga a los valores deseados para la presente invención.

40 Sin limitar las reivindicaciones de la presente invención a un mecanismo para disminuir la recombinación de olefinas, se considera que además de reducir la concentración de H_2S en la segunda etapa de reacción, y por tanto impedir las reacciones de recombinación, la presencia de al menos un compuesto no reactivo agregado disminuye la concentración de hidrógeno, por que bloquea las reacciones de hidrogenación de olefina no deseadas sin incrementar y, preferiblemente, disminuyendo la concentración de H_2S .

45 Se considera que una concentración de hidrógeno mayor en la primera etapa genera especies desulfurables con mayor facilidad en el segundo reactor. El uso del al menos un compuesto no reactivo agregado es obligatorio en el segundo reactor. El hidrógeno consumido en la reacción debe reconstituirse así como el al menos un compuesto no reactivo agregado que se haya perdido por solubilización en el producto en alguna de las etapas de proceso para que se mantengan las relaciones de gas/carga descritas en las etapas a) y b), así como $H_2/(H_2 + \text{compuesto no reactivo agregado})$ en condiciones deseadas.

50 Finalmente se obtiene nafta hidrodesulfurada que tiene un bajo contenido de azufre (preferiblemente menor de 100 ppm) y un grado bajo de hidrogenación de olefina, (preferiblemente menor de 40% de las olefinas originales de la carga, de manera más preferible, menor de 30% de las olefinas originales).

Para ilustrar la aplicación de la presente invención, los grados de conversión de compuestos organosulfurados, así como la hidrogenación de las olefinas, ambas presentes en la carga de flujo de naftaolefínicos, se expresa mediante los resultados en los siguientes ejemplos y figuras.

5 Otras interpretaciones de la naturaleza y mecanismo para incrementar la selectividad no tienen efecto sobre la novedad de la presente invención, la cual se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos, los cuales no deben considerarse como limitativos.

EJEMPLOS

10 Para los siguientes ejemplos, se utiliza una carga de una naftaolefínica de fraccionamiento catalítico de gasolina, sin fraccionamiento subsecuente, con las siguientes características: azufre, 1.689 mg/kg; olefinas, 27,0% en masa y gravedad específica 0,7598.

La carga de nafta se procesa en un reactor de hidrosulfuración isométrico por medio de zonas de calentamiento controladas, que se cargan con 150 mL de un catalizador comercial diluido en 150 ml de carborundo.

15 Se utiliza un catalizador comercial de CoMo (4,4% de CoO y 17,1% de MoO₃). Este catalizador está soportado sobre Al₂O₃ trilobular que tiene un diámetro de 1,3 mm. El catalizador se sulfura de antemano y se estabiliza con una nafta destilada directamente antes de su procesamiento de la carga de naftaolefínica.

Se mantienen fijos en el reactor los siguientes parámetros de procedimiento: relación de volumen de gas (hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno) a un volumen de carga de 320 Nm³/m³, velocidad espacial de 4^{h-1} (volumen de carga por hora por volumen de catalizador), y una presión de 2,0 MPaG.

20 Con fines de comparación, los siguientes son los resultados para parámetros de procedimiento: temperatura dentro del intervalo de 240 a 280°C y una fracción molar de H₂ de 1,0 y 0,5 en el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado.

Además de la prueba en dos etapas, también se llevan a cabo pruebas en una etapa única, sin separar el H₂S y con LHSV de 2^{h-1}, igual a la suma de LHSV de ambas etapas de reacción.

25 Finalmente, los resultados en las dos etapas y en una etapa, en presencia de un flujo de hidrógeno y nitrógeno, se comparan con los resultados que se obtienen en una y en dos etapas con hidrógeno solo.

EJEMPLO 1

Este ejemplo pertenece al estado de la técnica. La hidrosulfuración se lleva a cabo al poner en contacto la carga de nafta con el catalizador e hidrógeno gaseoso en dos etapas de reacción.

30 La carga se procesa en la primera etapa utilizando un flujo de hidrógeno puro y a una temperatura controlada de 255 °C a lo largo del reactor, con las otras condiciones fijas como se describe anteriormente.

Al separar el H₂S del efluente, la concentración de azufre es de 170 mg/kg y la concentración de olefina es de 22,3% en masa en la nafta parcialmente hidrosulfurada, igual a una hidrogenación de 17,4% de olefinas.

35 El análisis de la especiación de azufre muestra que únicamente el 17% del azufre en la nafta parcialmente hidrosulfurada corresponde a compuestos tiofénicos presentes en la carga, mientras que el 83% restante, de igual manera, son compuestos de mercaptano y sulfuro que resultan de la recombinación.

A continuación, la nafta parcialmente hidrosulfurada se envía a una segunda etapa de reacción en las mismas condiciones de procedimiento.

La tabla 1 muestra los resultados de las concentraciones de azufre y olefina que se obtienen de las pruebas en la nafta hidrosulfurada recuperada.

40 Tabla 1

	Temperatura °C	Fracción molar H ₂	Azufre mg/kg	Olefinas % en masa
Prueba 1	240	1,0	18	19,1
Prueba 2	260	1,0	10	14,0
Prueba 3	280	1,0	4	9,2

EJEMPLO 2

Este ejemplo se refiere al procedimiento de la presente invención. La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo en dos etapas, utilizando un flujo de hidrógeno y un compuesto no reactivo agregado (nitrógeno) únicamente en la segunda etapa.

5 La carga de nafta se procesa en la primera etapa utilizando un flujo de hidrógeno puro y a una temperatura controlada de 255°C a lo largo del reactor, las demás condiciones se fijan como se describe anteriormente.

Después de que se ha separado H₂S de la nafta parcialmente hidrodesulfurada, la concentración de azufre es de 170 ppm y la concentración de olefina es de 22,3% en masa, igual a 17,4% de hidrogenación de olefinas.

Posteriormente, la nafta parcialmente hidrodesulfurada se envía a una segunda etapa de reacción en la que la fracción molar de H₂ se mantiene en 0,5 mientras se varía la temperatura de reacción.

10 La tabla 2 muestra los resultados para las concentraciones de azufre y olefina que se obtienen durante la prueba.

Tabla 2

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

EJEMPLO 3

15 Este ejemplo se refiere al procedimiento en el que la reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo en dos etapas, utilizando un flujo de hidrógeno y un compuesto no reactivo agregado (nitrógeno) únicamente en la primera etapa.

20 La carga de nafta se procesa en la primera etapa utilizando una mezcla equimolar de N₂ y H₂ y una temperatura controlada de 272°C a lo largo del reactor, manteniendo el mismo contenido de azufre que en los ejemplos 1 y 2, y con las otras condiciones fijas como se describe anteriormente. De esta manera, el contenido de azufre de los productos de la primera etapa en la hidrodesulfuración con H₂ (ejemplos 1 y 2) y el ejemplo 3 se pueden considerar como equivalentes.

Después de que se ha separado H₂S de la nafta parcialmente hidrodesulfurada, la concentración de azufre es de 165 mg/kg y la concentración de olefina es de 22,5% en masa, igual a 16,9% de hidrogenación de olefinas.

25 El análisis de la especiación de azufre muestra que el 45% en masa del azufre en la nafta parcialmente hidrodesulfurada corresponde a las especies presentes en la carga, mientras que el 55% restante en masa probablemente sean compuestos de mercaptano y sulfuro que resultan de la conversión o a partir de compuestos tiofénicos parcialmente hidrogenados.

A continuación, la nafta parcialmente hidrodesulfurada se envía a una segunda etapa de reacción de hidrodesulfuración utilizando únicamente H₂ gaseoso mientras se varía la temperatura de reacción.

La tabla 3 muestra los resultados para las concentraciones de azufre y olefina que se obtienen durante la prueba.

30 Tabla 3

	Temperatura °C	Fracción molar H ₂	Azufre mg/kg	Olefinas % en masa
Prueba 1b	240	1,0	19	19,3
Prueba 2b	260	1,0	10	16,3
Prueba 3b	280	1,0	4	11,8

EJEMPLO 4

Este ejemplo se refiere a un procedimiento en el que la reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo en dos etapas, utilizando un flujo de hidrógeno y un compuesto no reactivo agregado (nitrógeno) en ambas etapas.

35 La carga se procesa en la primera etapa utilizando una mezcla equimolar de N₂ y H₂ y una temperatura controlada de 272°C a lo largo del reactor y con las demás condiciones fijas como se describe anteriormente.

Después de que se separa H₂S de la nafta parcialmente hidrodesulfurada, la concentración de azufre es de 165 mg/kg y la concentración de olefina es de 22,5% m/m, igual a 16,9% de hidrogenación de olefinas.

Posteriormente, la nafta parcialmentehidrodesulfurada se envía a una segunda etapa de reacciónutilizando un flujo de hidrógeno y se agrega compuesto noreactivo (nitrógeno) con una fracción molar de 0,5 H₂, mientras se varía la temperatura de reacción.

La tabla 4 muestra los resultados para lasconcentraciones de azufre y olefina que se obtienen durante la prueba.

5 Tabla 4

	Temperatura °C	Fracción molar H ₂	Azufre mg/kg	Olefinas % en masa
Prueba 1c	240	0,5	29	20,9
Prueba 2c	260	0,5	14	19,2
Prueba 3c	280	0,5	6	16,6

10 Al comparar los resultados de los ejemplos 1 a 4, se puede ver que el uso del flujo de hidrógeno y un compuesto no reactivo en ambas etapas de reacción, únicamente en la segunda etapa, da como resultado menos hidrogenación de olefinas y una mayor selectividad para el mismo grado dehidrodesulfuración. El uso de sólo hidrógeno en ambas etapas (ejemplo 1, estado de la técnica) da como resultado unahidrogenación mayor de olefinas y una menor selectividadpara una conversión dada de compuestos organosulfurados.

EJEMPLO 5

15 Este ejemplo comparativo se refiere al estado de la técnica. La reacción de hidrodesulfuración selleva a cabo en una etapa, utilizando un flujo de hidrógeno y un compuesto no reactivo agregado. Se utiliza una LHSV de 2^{h-1} para la prueba en una sola etapa, igual a la LHSV enla reacción de dos etapas en los ejemplos 1 a 4.

Tabla 5

	Temperatura °C	Fracción molar H ₂	Azufre mg/kg	Olefinas % en masa
Prueba A	270	1,0	55	11,3
Prueba B	290	1,0	13	4,5
Prueba C	270	0,5	88	18,5
Prueba D	290	0,5	35	12,6
Prueba E	310	0,5	11	6,8

20 La comparación de las figuras 1 y 2 muestra que el uso de ambas etapas de reacción de HDS genera mayor selectividad que una etapa de reacción. Se puede ver que en una reacción de una etapa, con el fin de alcanzar elcontenido de azufre que se obtiene en una reacción de dos etapas, es decir, menor de 30 mg/kg, se requiere mayorrigurosidad, lo que da como resultado una mayor hidrogenación deolefina.

25 La figura 1 es una comparación de los ejemplos 1a 4. En estos ejemplos, las condiciones de temperatura para la primera etapa para hidrógeno puro así como para el flujo de hidrógeno y nitrógeno se establecen para obtener elmismo nivel de contenido de azufre del producto de laprimera etapa. El contenido de azufre de la primera etapa es de 170 mg/kg en los ejemplos 1 y 2 (con H₂ puro) y de 165 mg/kg en los ejemplos 3 y 4 (con hidrógeno y nitrógeno) y se puede considerar que son iguales. Se requiere unatemperatura menor (255°C) en la HDS con hidrógeno puro paraalcanzar el mismo nivel de HDS utilizando el flujo dehidrógeno y nitrógeno a 272°C.

30 Un contenido de azufre igual en la carga dereacción de la segunda etapa permite obtener lamisma presión máxima para H₂S en el rendimiento del reactor, y el mismo potencial para recombinar H₂S con las olefinas. Por el contrario, un contenido de azufre diferente en lascargas puede enmascarar el efecto del compuesto no reactivo agregado. Por tanto, el mismo contenido de azufre en la carga de la segunda etapa permite una comparación deefecto utilizando el compuesto no reactivo agregado en laselectividad del procedimiento.

35 El gráfico de la figura 1 muestra que la HDS enlas dos etapas de reacción utilizando H₂ puro (ejemplo 1, estado de la técnica) es la menos selectiva. Se obtiene unresultado similar en el ejemplo 3, en el que se utilizahidrógeno puro únicamente en la segunda etapa de reacción.

Los ejemplos 2 y 4, que utilizan un flujo dehidrógeno y nitrógeno en la segunda etapa de reacción y enambas etapas, proporcionan claramente una mayor selectividadpara HDS, es decir, el mismo contenido de azufre con menoshidrogenación de olefina.

40 Los ejemplos 2 y 4 muestran que cuando se utiliza una mezcla de H₂ y al menos un compuesto no reactivo agregado en lascondiciones deseadas en ambas etapas de reacción únicamente en la segunda etapa, es posible obtener un nivel deselectividad no obtenido hasta ahora en el estado de latécnica, representado por los ejemplos 1 y 5.

La comparación de los ejemplos 2 y 4 muestra una mayor selectividad por hidrogenación utilizando un flujo de hidrógeno y nitrógeno únicamente en la segunda etapa de reacción.

5 Sin limitar el ámbito de aplicación de la presente invención a un efecto hipotético de nitrógeno por selectividad, se considera que para el mismo contenido de azufre en la primera etapa de hidrodesulfuración utilizando únicamente hidrógeno puro, el azufre está presente en su forma mercaptánica. Una ruta de HDS para las especies tiofénicas puede comprender hidrogenación del anillo, que se produce de manera más extensa con una concentración de hidrógeno más alta.

10 Durante la primera etapa de HDS con hidrógeno solo, se requiere una temperatura menor, y el contenido de azufre mercaptánico es mayor y el contenido de azufre tiofénico es menor, en la medida en que la conversión de compuestos tiofénicos depende de la presión parcial de hidrógeno mientras que la recombinación se favorece a bajas temperaturas. Para el mismo nivel de HDS, utilizando un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, la temperatura requerida es mayor, la recombinación de H_2S es menor, mientras que el contenido de azufre tiofénico (más refractario) es más alto. El análisis de la especiación de azufre para los productos de la primera etapa generados en los ejemplos 1 y 4 coincide con el contenido de azufre mercaptánico menor en el hidrotatamiento utilizando el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado y un contenido de mercaptano mayor en HDS utilizando un flujo de hidrógeno puro.

15 En la segunda etapa, la especie de mercaptano se hidrodesulfuran más fácilmente que el tipo tiofénico. Además, con el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado es posible obtener el mismo nivel final de HDS con menos hidrogenación de olefina. Esto explica la mayor selectividad del ejemplo 2 en comparación con el ejemplo 4 y de ambos en comparación con el ejemplo 3.

20 Así, sin intentar limitar el ámbito de aplicación de la presente solicitud, se considera que para el mismo contenido de azufre en la HDS de la primera etapa que contiene únicamente hidrógeno, pese a la selectividad menor, el azufre es de una naturaleza más de mercaptano. Una de las rutas de HDS de las especies tiofénicas puede comprender hidrogenación del anillo y con más hidrógeno disponible se puede producir de manera más extensa.

25 Para LHSV fija, presión y relación de gas/carga, se supone que para el mismo nivel de HDS, únicamente con hidrógeno, es posible operar a temperaturas menores, y la recombinación de azufre se favorece más y el contenido de azufre tiofénico es menor dado que la conversión de compuestos tiofénicos depende de la presión parcial de hidrógeno.

30 Para el mismo nivel de HDS, utilizando una mezcla de H_2 y al menos un compuesto no reactivo agregado, la temperatura es mayor, la recombinación de azufre es menor y se hidrogenan menos olefinas, pero el contenido de azufre tiofénico (más refractario) es mayor. Las pruebas de especiación de azufre establecidas en los ejemplos 2 y 4 (productos de la primera etapa) concuerdan con un contenido de azufre de mercaptano menor en la HDS con una atmósfera que contiene al menos un compuesto no reactivo agregado.

35 En la segunda etapa, las especies de mercaptano se convierten con mayor facilidad que las tiofénicas. Además, al tener el compuesto no reactivo agregado mezclado con el hidrógeno, es posible obtener el mismo nivel de HDS final a una hidrogenación de olefina menor. Por tanto, sería importante tener compuestos desulfurables más fácilmente para la segunda etapa de HDS.

En el tratamiento de la primera etapa en una atmósfera de hidrógeno es posible obtener contenidos de azufre menores de 300 ppm, preferiblemente menores de 200 ppm y un bajo grado de hidrogenación de olefina (<20), con la mayor parte de los compuestos de azufre restantes siendo mercaptanos.

40 La presente invención, relacionada con la hidrodesulfuración de naftas fraccionadas en dos etapas, con la separación intermedia de H_2S y el tratamiento final en una atmósfera de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, genera un nivel de selectividad no alcanzado hasta ahora en la técnica.

45 Las apreciaciones anteriores y los ejemplos demuestran por tanto que la presente invención, relacionada con el uso de al menos un compuesto no reactivo agregado en al menos la segunda etapa de un procedimiento de HDS, después de H_2S intermedia, implica una mejor selectividad de reacción.

Aunque la invención se ha descrito en detalle con referencia a ejemplos específicos de la misma, será evidente para una persona experta en la técnica que se pueden realizar en la misma diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y ámbito de aplicación de la misma.

Esta solicitud se basa en la solicitud de patente brasileña PI 04049510-9 presentada el 10 de noviembre de 2004.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidrosulfuración selectiva de una carga de nafta que contiene olefinas y compuestos de organoazufre, comprendiendo las siguientes etapas:
- 5 a) en condiciones de hidrosulfuración, poner en contacto la carga de nafta en un reactor cargado con un catalizador de hidrorrefinado y un flujo de hidrógeno y, opcionalmente, al menos un compuesto no reactivo agregado, en el que la fracción molar de H_2 en el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado está dentro del intervalo de 0,2 a 1,0 y la concentración de H_2S en la entrada del reactor está limitada a un máximo de 0,1 % en volumen para producir un efluente;
- b) separar H_2S del efluente de la etapa a) para obtener nafta parcialmente hidrosulfurada; y
- 10 c) canalizar la nafta parcialmente desulfurada obtenida en la etapa b) a una segunda etapa de reacción, usando un reactor cargado con un segundo catalizador de hidrorrefinado, en segundas condiciones de hidrosulfuración, y poner en contacto la nafta parcialmente desulfurada con un flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado, en el que la fracción molar de H_2 en el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado está dentro del intervalo de 0,2 a 0,7 y la concentración de H_2S en la entrada del reactor está limitada a un máximo de 0,05 % en volumen, para recuperar una nafta hidrosulfurada;
- 15 en el que la fracción molar de H_2 en la etapa c) es menor que la fracción molar de H_2 en la etapa a).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa a) la relación molar de hidrógeno en la mezcla de hidrógeno y el al menos un compuesto no reactivo agregado es de 1,0 y en la etapa c) dicha relación molar está entre 0,3 y 0,6.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, o la reivindicación 2, en el que la nafta hidrosulfurada recuperada comprende menos de 10% de azufre contenido en la carga de nafta y 60% más en masa de las olefinas contenidas en la carga de nafta.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa a) y/o la etapa c), las condiciones de hidrosulfuración comprenden una temperatura dentro del intervalo de 200 a 420°C; una presión de entre 0,5 y 5,0 MPaG; y una velocidad espacial (LHSV) de entre 1 y 20^{h-1}.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la carga de nafta contiene las olefinas en una concentración que está dentro del intervalo de 20 a 50 % en masa y azufre en una concentración de entre 300 y 7.000 mg/kg.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la carga de nafta comprende una fracción de destilación de una nafta FCC.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la carga de nafta es pretratada mediante un procedimiento para únicamente la hidrogenación de dienos presentes en la carga de nafta.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) el al menos un compuesto no reactivo agregado se selecciona del grupo que consiste en gases nobles, hidrocarburos saturados C1 a C4, y mezclas de los mismos.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) el al menos un compuesto no reactivo agregado comprende nitrógeno.
10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) el flujo de hidrógeno y al menos un compuesto no reactivo agregado se admite en una relación por volumen de la carga de nafta procesada de 100 a 1.000 Nm^3/m^3 , en las etapas de reacción primera y segunda.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el H_2S en el efluente de la primera etapa de reacción se separa mediante un método seleccionado de entre condensación, separación, destilación, contacto con un producto líquido en contracorriente con un gas que no contiene H_2S , rectificación y absorción con una solución de MEA/DEA, adsorción, membranas y lavado con una solución alcalina.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) la hidrosulfuración se lleva a cabo a una temperatura de entre 240 y 380°C.
13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) la hidrosulfuración se lleva a cabo a una presión de entre 1,0 y 3,0 MPaG.

ES 2 586 567 T3

14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador dehidrorrefinado de cada etapa de reacción contiene metales de los grupos VIB y VIII de la tabla periódica de elementos.
15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) el catalizador dehidrorrefinado contiene los metales Ni o Co y Mo o W.
- 5 16. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que en la etapa a) y/o en la etapa c) el catalizador dehidrorrefinado contiene CoO y MoO₃ antes de la sulfuración.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que los metales están en su forma de óxido y sobre un soporte de alúmina.
- 10 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que los metales están en su forma de óxido y soportados por un soporte que tiene baja acidez intrínseca.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el soporte comprende óxidos mixtos de Al₂O₃ y MgO.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el soporte comprende compuestos de metal alcalino del Grupo I y/o metales alcalinotérreos del Grupo II de la tabla periódica depositados sobre el mismo en una concentración que está dentro del intervalo de 0,05 a 20% en masa.
- 15 21. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, en el que el catalizador de hidrorrefinado es desactivado debido a su uso previo en una unidad de hidrorrefinado.

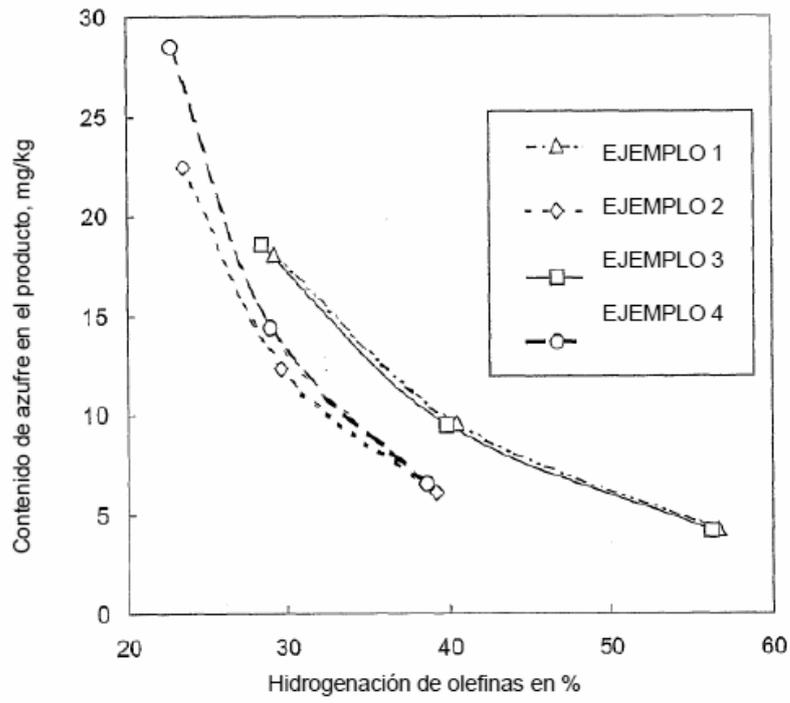


FIG. 1

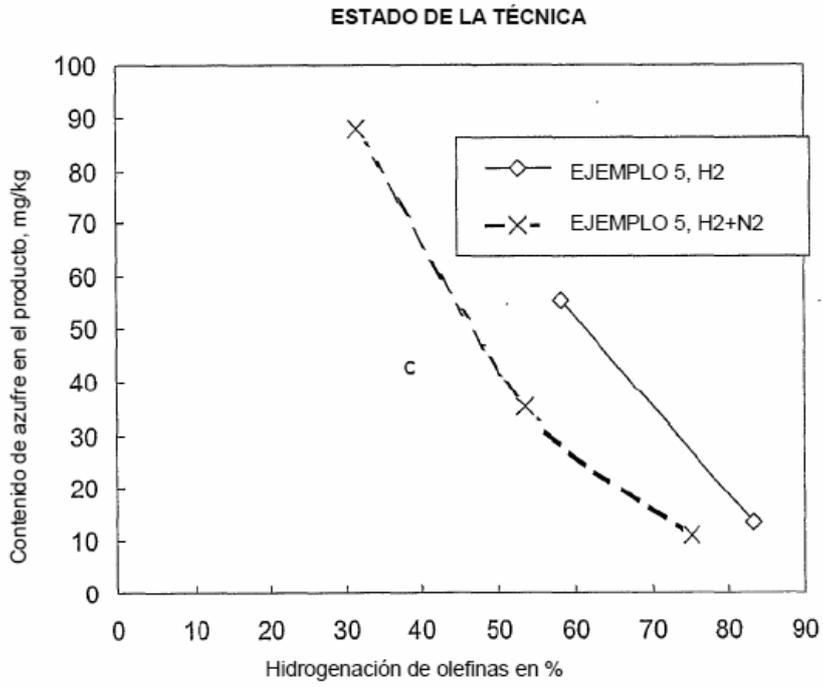


FIG. 2