

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 783**

51 Int. Cl.:

C10G 45/04	(2006.01)
C10G 65/04	(2006.01)
B01J 23/882	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 21/04	(2006.01)
B01J 23/85	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2003 PCT/US2003/14705**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2003 WO03099963**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2003 E 03731146 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 1506270**

54 Título: **Hidrodesulfuración de múltiples fases de corrientes de nafta craqueada con un reactor de lecho apilado**

30 Prioridad:

21.05.2002 US 382271 P
28.04.2003 US 424332

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2017

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:

**ELLIS, EDWARD, STANLEY;
HALBERT, THOMAS, R.;
DEMMIN, RICHARD, ALAN;
GREELEY, JOHN, PETER;
MCVICKER, GARY, BRICE;
COOK, BRUCE, RANDALL y
BRIGNAC, GARLAND, BARRY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 642 783 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 fases de corrientes de nafta craqueada con un reactor de lecho apilado

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la hidrodesulfuración selectiva de corrientes de nafta que contienen una cantidad sustancial de olefinas y azufre unido orgánicamente. La corriente de nafta se hidrodesulfura selectivamente pasándola a través de una primera zona de reacción que contiene un lecho de un primer catalizador de hidrodesulfuración, después pasando la corriente de producto resultante a través de una segunda zona de reacción que contiene un lecho de un segundo catalizador de hidrodesulfuración, conteniendo dicho segundo catalizador de hidrodesulfuración un nivel inferior de metales catalíticos que el primer catalizador de hidrodesulfuración.

15 **Antecedentes de la invención**

Se espera que la presión reguladora referida al medio ambiente respecto a los niveles de azufre en motores de gasolina provoque una producción generalizada de menos de 50 wppm de Mogas de azufre en el año 2004. Se están considerando niveles inferiores a 10 wppm en los últimos años. En general, esto requerirá una desulfuración profunda de las naftas craqueadas. Las naftas craqueadas son naftas resultantes de las operaciones de craqueo catalítico fluidificado, el craqueo de corrientes, coquización y procesos relacionados. Dichas naftas típicamente contienen cantidades sustanciales tanto de azufre como de olefinas. La desulfuración profunda de las naftas craqueadas requiere una tecnología mejorada para reducir los niveles de azufre sin la pérdida importante de octanos que acompaña a la saturación indeseable de las olefinas.

La hidrodesulfuración es uno de los procesos de hidrot ratamiento fundamental del refinado y las industrias petroquímicas. La hidrodesulfuración elimina el azufre unido orgánicamente por conversión en sulfuro de hidrogeno que típicamente se consigue por reacción con hidrógeno sobre catalizadores en soporte de sulfuro de metal no noble o sin soporte, especialmente aquellos de Co/Mo y Ni/Mo. Esto se consigue habitualmente a temperaturas y presiones bastante altas para cumplir las especificaciones de calidad del producto, o para suministrar una corriente desulfurada a un proceso posterior sensible a azufre.

La nafta olefínica, tal como las naftas craqueadas del craqueo catalítico fluido y las naftas coquizadas, pueden contener más de aproximadamente un 20% en peso de olefinas. Al menos una parte de las olefinas se hidrogena durante la operación de hidrodesulfuración. Como las olefinas son componentes de alto octanaje, para algunos usos de combustibles de automoción, típicamente es deseable retener lo máximo posible las olefinas en lugar de hidrogenarlas en compuestos saturados que típicamente son de menor octanaje. Los catalizadores de hidrodesulfuración nuevos convencionales tienen actividad tanto de hidrogenación como de desulfuración. La hidrodesulfuración de las naftas craqueadas usando catalizadores de desulfuración de naftas convencionales, en condiciones convencionales necesarias para la eliminación de azufre, típicamente da lugar a una pérdida significativa de olefinas a través de la hidrogenación. Esto produce un producto de combustible de menor grado que necesita refinado adicional, tal como isomerización, mezcla, etc., para producir los combustibles de mayor octanaje deseados. Dicho refinado adicional, por supuesto, aumenta significativamente el coste del producto de nafta final.

La hidrodesulfuración selectiva para eliminar el azufre unido orgánicamente mientras se minimiza la hidrogenación de las olefinas y la reducción del octanaje por diversas técnicas, tales como catalizadores y/o condiciones de proceso selectivos, se ha descrito en la técnica. Por ejemplo, se ha desarrollado un proceso mencionado como SCANfining por ExxonMobil Corporation en que las naftas olefínicas se desulfuran selectivamente con poca pérdida de octanaje. Las patentes de Estados Unidos n.º 5.985.136; 6.013.598 y 6.126.814 divulgan diversos aspectos de SCANfining. Aunque se han desarrollado procesos selectivos de hidrodesulfuración para evitar la saturación significativa de las olefinas y la pérdida de octanaje, dichos procesos tienen tendencia a liberar H₂S que reacciona con las olefinas retenidas para formar azufre mercaptano por reversión.

Muchas refinerías están considerando combinaciones de tecnologías disponibles de eliminación del azufre para optimizar los objetivos económicos. Como las refinerías han buscado minimizar la inversión de capital para cumplir los objetivos de Mogas de azufre bajo, los proveedores de tecnología han ideado diversas estrategias que incluyen la destilación de la nafta craqueada en diversas fracciones que son más adecuadas para tecnologías individuales de eliminación de azufre. Aunque la rentabilidad de dichos sistemas puede parecer favorable en comparación con una única tecnología de procesamiento, la complejidad de las operaciones globales de refinería aumenta y la producción satisfactoria de Mogas depende de numerosas operaciones críticas de eliminación de azufre. Las estrategias de eliminación de azufre económicamente competitivas que minimizan la saturación de olefina y la inversión de capital y la complejidad operativa están favorecidas por las refinerías.

El documento 4.902.404 divulga un proceso de hidrot ratamiento con montaje de catalizador.

El documento GB 2073770 divulga el hidrot ratamiento catalítico de dos fases de materias primas de hidrocarburo

pesado.

5 Por consiguiente, en la técnica existe la necesidad de tecnología que reduzca el coste de hidrotreamiento de las naftas craqueadas, tal como naftas craqueadas catalíticas y naftas coquizadas. También existe la necesidad de procesos de hidrotreamiento más económicos que minimicen la saturación de olefina, el azufre total y el azufre mercaptano resultante de la reversión de mercaptano.

Sumario de la invención

10 De acuerdo con la invención se proporciona un proceso como se define en una cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

15 La cantidad de desulfuración del suministro en la primera zona de reacción puede variar de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 95% de la reducción deseada del azufre total (para alcanzar una cantidad diana de eliminación de azufre en el proceso). Preferiblemente, la cantidad de desulfuración del suministro en la zona varía de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 90% de la reducción deseada del azufre total, más preferiblemente de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 75% y aún más preferiblemente de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 60%.

20 La corriente de suministro puede hervir en el intervalo de aproximadamente 50°F (10°C) a aproximadamente 450°F (232°C).

25 En una realización preferida, las condiciones de la reacción de hidrodeshulfuración incluyen temperaturas de aproximadamente 232°C (450°F) a aproximadamente 427°C (800°F), presiones de aproximadamente 60 a 800 psig y tasas de gas de tratamiento de hidrógeno de aproximadamente 1000 a 6000 pies cúbicos estándar por barril.

Descripción detallada de la invención

30 Las materias primas adecuadas para su uso en la presente invención son corrientes de refinería con intervalos de ebullición de las naftas olefinicas que típicamente hierven en el intervalo de aproximadamente 50°F (10°C) a aproximadamente 450°F (232°C). la expresión "corriente de nafta olefinica" como se usa en este documento incluye aquellas corrientes que tienen un contenido de olefina de al menos aproximadamente un 5% en peso. Ejemplos no limitantes de corrientes de nafta olefinica incluyen nafta de unidad de craqueo catalítico fluido (nafta catalítica FCC o nafta cat), nafta craqueada por vapor y nafta coqueada. También se incluyen mezclas de naftas olefinicas con naftas no olefinicas siempre que la mezcla tenga un contenido de olefina de al menos aproximadamente un 5% en peso, basado en el peso total de la corriente de nafta.

35 Las corrientes de refinería de nafta craqueada generalmente contienen no solamente parafinas, naftenos y compuestos aromáticos, sino también insaturados, tales como olefinas de cadena abierta y cíclicas, dienos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefinicas. La corriente de suministro de nafta olefinica puede contener una concentración global de olefinas que varía tanto como del 60% en peso, más típicamente tanto como de aproximadamente el 50% en peso y mucho más típicamente de aproximadamente un 5% en peso a aproximadamente un 40% en peso. La corriente de suministro de nafta olefinica también puede tener una concentración de dieno de hasta aproximadamente un 15% en peso, pero más típicamente de menos de aproximadamente un 5% en peso basado en el peso total de la materia prima. El contenido de azufre de la nafta olefinica generalmente variará de aproximadamente 50 wppm a aproximadamente 7000 wppm, más típicamente de aproximadamente 100 wppm a aproximadamente 5000 wppm y mucho más típicamente de aproximadamente 200 a aproximadamente 3000 wppm. El azufre habitualmente estará presente como azufre unido orgánicamente. Es decir, como compuestos de azufre tales como mercaptanos alifáticos simples, nafténicos y aromáticos, sulfuros, di y polisulfuros y similares. Otros compuestos de azufre unidos orgánicamente incluyen la clase de compuestos de azufre heterocíclicos tales como tiofeno y sus homólogos y análogos superiores. También puede haber nitrógeno presente en un intervalo de aproximadamente 5 wppm a aproximadamente 500 wppm.

40 Como se menciona previamente, es muy deseable eliminar el azufre de las naftas craqueadas con la menor cantidad posible de saturación de olefina. También es muy deseable convertir la mayor cantidad de especies de azufre orgánico de la nafta en sulfuro de hidrógeno con la menor cantidad posible de reversión de mercaptano. Por reversión de mercaptano se entiende la reacción del sulfuro de hidrógeno con olefinas durante el proceso de hidrodeshulfuración para formar alquilmercaptanos indeseables.

45 Se ha descubierto que pueden eliminarse niveles inesperadamente altos de azufre de una corriente de nafta olefinica sin que tenga lugar la saturación excesiva de las olefinas o la reversión de mercaptano. La corriente de suministro a someter a desulfuración típicamente se precalienta antes de entrar en el reactor para un calentamiento final hasta una temperatura diana de la primera zona de reacción de desulfuración. La corriente de suministro se envía a una primera zona de hidrodeshulfuración donde se pone en contacto con un primer catalizador de hidrodeshulfuración, en condiciones de hidrodeshulfuración, en presencia de una corriente gaseosa que contiene hidrogeno. Si se precalienta la corriente de suministro de nafta, puede hacerse reaccionar con la corriente de

tratamiento que contiene hidrógeno antes de, durante y/o después del precalentamiento. Al menos una parte del gas de tratamiento que contiene hidrógeno también puede añadirse a una localización intermedia en la primera zona de reacción de hidrodesulfuración. La corriente de gas de tratamiento que contiene hidrógeno puede estar comprendida de hidrógeno sustancialmente puro o puede estar en una mezcla con otros componentes típicamente encontrados en corrientes de hidrógeno de refinería. Se prefiere que la corriente de gas de tratamiento que contiene hidrógeno contenga poco, preferiblemente nada, de sulfuro de hidrógeno. La pureza de la corriente que contiene hidrógeno debe ser de al menos aproximadamente un 50% en volumen de hidrógeno, preferiblemente de al menos aproximadamente un 75% en volumen de hidrógeno y más preferiblemente de al menos aproximadamente un 90% en volumen de hidrógeno para los mejores resultados. Es mucho más preferido que la corriente que contiene hidrógeno sea hidrógeno sustancialmente puro.

La primera zona de hidrodesulfuración se manipula preferiblemente en condiciones selectivas de hidrodesulfuración que variarán como una función de la concentración y tipos de especies de azufre unido orgánicamente de la corriente de suministro. Por "hidrodesulfuración selectiva" se entiende que la zona de hidrodesulfuración se manipula de una manera para conseguir un nivel lo más alto posible de eliminación de azufre con un nivel lo más bajo posible de saturación de olefina. También se manipula para evitar lo máximo posible la reversión de mercaptano. En general, las condiciones de hidrodesulfuración, tanto para la primera como para la segunda zona de hidrodesulfuración, así como cualquier zona de hidrodesulfuración posterior incluyen: temperaturas de aproximadamente 232°C (450°F) a aproximadamente 427°C, (800°F), preferiblemente de aproximadamente 260°C (500°F) a aproximadamente 355°C (671°F); presiones de aproximadamente 410 a 5500 kPag (60 a 800 psig), preferiblemente de aproximadamente 1380 a 3450 kPag (200 a 500 psig); tasas de suministro de oxígeno de aproximadamente 1000 a 6000 de pies cúbicos estándar por barril (scf/b), preferiblemente de aproximadamente 1000 a 3000 scf/b; y velocidades espaciales por hora de líquido de aproximadamente 260°C (500°F) a aproximadamente 355°C (671°F), más preferiblemente de aproximadamente 1 h^{-1} a aproximadamente 5 h^{-1} .

La primera zona de reacción de hidrodesulfuración puede estar comprendida de uno o más reactores de lecho fijo que pueden comprender cada uno, uno o más lechos de catalizador del mismo catalizador. Aunque pueden usarse otros tipos de lechos de catalizador, se prefieren los lechos fijos. Dichos otros tipos de lechos de catalizador incluyen lechos fluidos, lechos ebullicentes, lechos de suspensión y lechos móviles. Puede emplearse refrigeración entre las fases entre los reactores, o entre los lechos de catalizador en el mismo reactor, ya que puede tener lugar alguna saturación de olefina, y la saturación de olefina y la reacción de desulfuración generalmente son exotérmicas. Una parte del calor generado durante la hidrodesulfuración puede recuperarse. Cuando no está disponible esta opción de recuperación de calor, puede realizarse refrigeración convencional a través de las herramientas de refrigeración tales como agua o aire de refrigeración, o a través del uso de una corriente de inactivación de hidrógeno. De esta manera, las temperaturas de reacción óptimas pueden mantenerse más fácilmente. Se prefiere que la primera zona de hidrodesulfuración esté configurada de una manera y se manipule en condiciones de hidrodesulfuración tales que se alcance aproximadamente un 20% a un 99%, más preferiblemente de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 95% de la cantidad diana total de eliminación de azufre en la primera zona de hidrodesulfuración, se produzca la eliminación adicional de azufre para alcanzar la cantidad diana total de eliminación de azufre en la segunda zona de hidrodesulfuración. En otras palabras, se aborda una cantidad total de eliminación de azufre de suministro para el proceso, con una mayor parte del total eliminado en la primera zona de hidrodesulfuración y una menor parte del total eliminado en la primera zona de hidrodesulfuración y una menor parte del total eliminado en la segunda zona de hidrodesulfuración. En una realización, la parte eliminada en la primera zona de hidrodesulfuración varía al alza de aproximadamente un 20% de la cantidad total de diana de eliminación del azufre de suministro. La parte de la diana de eliminación de azufre total del suministro eliminada en la primera zona de hidrodesulfuración depende de la elección del catalizador del proceso y de las condiciones de funcionamiento, como se analiza. Típicamente, esta parte variará de aproximadamente un 20% a aproximadamente un 60%, o de aproximadamente un 75%, o de aproximadamente un 90%, o de aproximadamente un 99% de la diana de eliminación de azufre total.

Los catalizadores de hidrotreatmento adecuados para su uso tanto en la primera como en la segunda zona de hidrodesulfuración son aquellos que están comprendidos de Co y Mo, en un material de soporte de alta área superficial, preferiblemente alúmina. Otros catalizadores de hidrotreatmento adecuados incluyen catalizadores zeolíticos, así como catalizadores de metales nobles donde el metal noble se selecciona de Pd y Pt. Pertenece al alcance de la presente invención el uso de más de un tipo de catalizador de hidrotreatmento en el mismo recipiente.

El catalizador de hidrodesulfuración de la segunda zona de reacción se caracteriza de modo que el % en peso de cada óxido de metal presente en el segundo catalizador sea de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 95% menor que la cantidad del óxido de metal del mismo grupo presente en el catalizador de hidrodesulfuración de la primera zona, preferiblemente el % en peso de cada óxido de metal presente en el segundo catalizador es de aproximadamente un 30% a aproximadamente un 90% menor que el del primer catalizador y mucho más preferiblemente de aproximadamente un 50% a aproximadamente un 85% menor. Por ejemplo, si el primer catalizador de hidrodesulfuración contiene un 20% en peso de un óxido de metal del grupo VIII y un 50% en peso de un óxido de metal del grupo VI, el segundo catalizador de hidrodesulfuración tendrá una carga de metal de modo que el óxido de metal del grupo VIII esté presente en una cantidad de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 95% menor que el 20% en peso del óxido de metal del grupo VIII presente en el primer catalizador de

hidrodesulfuración y el óxido de metal del grupo VI estará asimismo presente en una cantidad de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 95% menor que el 50% en peso del óxido de metal del grupo VI presente en el primer catalizador de hidrodesulfuración. Además, el segundo catalizador de hidrodesulfuración tiene un diámetro medio de poro igual a o mayor del diámetro medio de poro del primer catalizador de hidrodesulfuración.

Los catalizadores preferidos de la segunda zona de hidrodesulfuración tendrán también un alto grado de área del plano del perímetro de sulfuro de metal medida por el ensayo de quimioabsorción de oxígeno descrito en "Structure and Properties of Molybdenum Sulfide: Correlation of O₂ Chemisorption with Hydrodesulfurization Activity," S. J. Tauster et al., Journal of Catalysts 63, pág. 515-519 (1980). El ensayo de quimioabsorción de oxígeno implica mediciones del área del plano del perímetro hechas cuando se añaden impulsos de oxígeno a una corriente de gas portador y, por tanto, atraviesa rápidamente el lecho de catalizador. Por ejemplo, la quimioabsorción de oxígeno será de aproximadamente 800 a 2800, preferiblemente de aproximadamente 1000 a 2200 y más preferiblemente de aproximadamente 1200 a 2000 μmol de oxígeno/gram MoO₃. Los términos "hidrotratamiento" e "hidrodesulfuración" a veces se usan de forma intercambiable en este documento.

Los catalizadores más preferidos para la segunda zona de hidrodesulfuración pueden caracterizarse por las propiedades: (a) una concentración de MoO₃ de aproximadamente un 1 a un 25% en peso, preferiblemente de aproximadamente un 4 a un 19% en peso y más preferiblemente de aproximadamente un 5 a un 16% en peso, basado en el peso total del catalizador; (b) una concentración de CoO de aproximadamente un 0,1 a un 6% en peso, preferiblemente de aproximadamente un 0,5 a un 5,5% en peso y más preferiblemente de aproximadamente un 1 a un 5% en peso, también basado en el peso total del catalizador; (c) una relación atómica Co/Mo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0, preferiblemente de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,80, más preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,72; (d) un diámetro medio de poro de aproximadamente 60 Å a aproximadamente 200 Å, preferiblemente de aproximadamente 75 Å a aproximadamente 175 Å y más preferiblemente de aproximadamente 80 Å a aproximadamente 150 Å; (e) una concentración superficial de MoO₃ de aproximadamente $0,5 \times 10^{-4}$ a aproximadamente 3×10^{-4} g. de MoO₃/m², preferiblemente de aproximadamente $0,75 \times 10^{-4}$ a aproximadamente $2,5 \times 10^{-4}$, más preferiblemente de aproximadamente 1×10^{-4} a 2×10^{-4} ; y (f) un diámetro de tamaño de partícula promedio de menos de 2,0 mm, preferiblemente de menos de aproximadamente 1,6 mm, más preferiblemente de menos de aproximadamente 1,4 mm y mucho más preferiblemente lo más reducido posible para que sea práctico para una unidad de procesamiento de hidrodesulfuración comercial.

Los catalizadores usados en la práctica de la presente invención son preferiblemente catalizadores sobre soporte. Puede usarse cualquier material de soporte de catalizador refractario adecuado, preferiblemente materiales de soporte de óxido inorgánico como soportes para el catalizador de la presente invención. Los ejemplos no limitantes de materiales de soporte adecuados incluyen: zeolitas, alúmina, sílice, titania, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonos, circona, tierra diatomácea, óxidos de lantánidos incluyendo óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de neodimio, óxido de itrio y óxido de praseodimio; óxido de cromo, óxido de torio, óxido de uranio, óxido de niobio, óxido de tantalio, óxido de estaño, óxido de cinc y fosfato de aluminio. Se prefieren alúmina, sílice y sílice-alúmina. Es más preferida la alúmina. La magnesia también puede usarse para los catalizadores con un alto grado de área del plano del perímetro de sulfuro de metal de la presente invención. Debe entenderse que el material de soporte también puede contener pequeñas cantidades de contaminantes, tales como Fe, sulfatos, sílices y diversos óxidos de metal que pueden introducirse durante la preparación del material de soporte. Estos contaminantes están presentes en las materias primas usadas para preparar el soporte y estarán preferiblemente presentes en cantidades de menos de aproximadamente un 1% en peso, basado en el peso total del soporte. Es más preferido que el material de soporte esté sustancialmente libre de dichos contaminantes. Una realización de la presente invención es que aproximadamente un 0 a un 5% en peso, preferiblemente de aproximadamente un 0,5 a un 4% en peso y más preferiblemente de aproximadamente un 1 a un 3% en peso, de un aditivo está presente en el soporte, seleccionándose dicho aditivo del grupo que consiste en fósforo y metales u óxidos de metal del grupo IA (metales alcalinos) de la tabla periódica de los elementos.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención y no deben considerarse limitantes de ninguna manera.

Ejemplos

En todos los siguientes ejemplos ilustrativos, salvo que se indique de otro modo, la actividad relativa del catalizador (RCA) de hidrodesulfuración para el catalizador A se eligió en un 100%, la RCA para el catalizador B se eligió en un 400%, la presión de salida en 2068 kPag (300 psig) y la tasa de gas de tratamiento es 2000 pies cúbicos estándar por barril a un 80% de pureza de H₂.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la presente invención)

Los datos de la tabla 1 se basan en modelos de predicción donde el catalizador B es el catalizador de hidrodesulfuración. La composición del catalizador B se adopta en un 4,3% en peso de MoO₃, un 1,2% en peso de CoO, sobre alúmina con un diámetro medio de poro de 95 Å. La corriente de suministro inicial es una corriente de

5 suministro de nafta que hierve en el intervalo de aproximadamente 50°F (10°C) a aproximadamente 450°F (232°C) y contiene 700 wppm de azufre y tiene un número de bromo de 74 cg/g. Esta corriente de suministro se desulfura hasta 30 wppm de azufre en condiciones de hidrodesulfuración. Las condiciones del reactor de hidrodesulfuración incluyen una presión total de 2068 kPag (300 psig) en la salida del reactor, una tasa de gas de tratamiento de hidrógeno de 2000 scf/bbl siendo la pureza de H₂ de 80:20 v/v H₂:CH₃ y una velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) de 2,1 v/h/v. La temperatura promedio (T) del reactor se calcula midiendo la temperatura de entrada (T_{IN}) del reactor usando un dispositivo de termopar y también midiendo la temperatura de salida (T_{OUT}) del reactor usando un dispositivo similar. La temperatura promedio entonces se calcula dividiendo la suma de T_{IN} y T_{OUT} por 2. Además, se determina la pérdida en el número de octanaje, tanto el número de octanaje en carretera (RON) como el número de octanaje en motor (MON). La pérdida de octanaje en carretera total se calcula dividiendo por 2 la suma de ΔRON y ΔMON.

Tabla 1

Azufre suministrado wppm	700
Número de bromo suministrado, cg/g	74
T promedio = (T _{IN} + T _{OUT}) /2, °F	535
Diferencia entre T _{IN} y T _{OUT} Est. °F	115
LHSV, v/h/v	2,1
Catalizador en lecho superior	B
Volumen de catalizador (pies ³)	5552
Catalizador en lecho inferior	Ninguno
Volumen total de catalizador (pies ³)	5552
Azufre en el producto, wppm	30
Δ RON (pérdida)	5,46
Δ MON (pérdida)	2,04
Δ octano en carretera (pérdida) = (Δ RON (pérdida) + Δ MON (pérdida)) /2	3,75

15 **Ejemplo 2** (no de acuerdo con la presente invención)

Los datos de la tabla 2 se obtuvieron modelando la hidrodesulfuración de la corriente de suministro de nafta del ejemplo 1. Las condiciones del reactor de hidrodesulfuración se divulgan en la tabla 2 junto con el azufre y el número de bromo de la corriente de suministro. Los datos de la tabla 2 se obtienen usando el catalizador A como catalizador. El catalizador A se eligió para que contuviera un 15,0% en peso de MoO₃, un 4,0% en peso de CoO, sobre alúmina que tiene un diámetro medio de poro de 80 Å.

Tabla 2

Azufre suministrado wppm	700
Número de bromo suministrado, cg/g	74
T promedio = (T _{IN} + T _{OUT}) /2, °F	535
Diferencia entre T _{IN} y T _{OUT} Est. °F	120
LHSV, v/h/v	7,9
Catalizador en lecho superior	A
Volumen de catalizador (pies ³)	1488
Catalizador en lecho inferior	Ninguno
Volumen total de catalizador (pies ³)	1488
Azufre en el producto, wppm	30
Δ RON (pérdida)	5,74
Δ MON (pérdida)	2,18
Δ octano en carretera (pérdida) = (Δ RON (pérdida) + Δ MON (pérdida)) /2	3,96

25 **Ejemplo 3** (comparativo)

Los datos en la tabla 3 se obtuvieron modelando la hidrodesulfuración de la corriente de suministro de nafta del ejemplo 1. Las condiciones del reactor de hidrodesulfuración elegidas se divulgan en la tabla 3 junto con el azufre y el número de bromo de la corriente de suministro. Los datos de la tabla 3 se obtienen usando dos fases de reacción en que se usó el catalizador B en la primera fase de reacción, el lecho superior, como el primer catalizador de hidrodesulfuración y el catalizador A en la segunda fase de reacción, el lecho inferior, como el segundo catalizador de hidrodesulfuración.

Tabla 3

Azufre suministrado wppm	700
Número de bromo suministrado, cg/g	74
T promedio = $(T_{IN} + T_{OUT}) / 2$, °F	535
Diferencia entre T_{IN} y T_{OUT} Est. °F	119
LHSV, v/h/v	4,9
Catalizador en lecho superior	B
Volumen de catalizador (pies ³)	1202
Catalizador en lecho inferior	A
Volumen de catalizador (pies ³)	1202
Volumen total de catalizador (pies ³)	2403
Azufre en el producto, wppm	30
Δ RON (pérdida)	5,73
Δ MON (pérdida)	2,17
Δ octano en carretera (pérdida) = $(\Delta$ RON (pérdida) + Δ MON (pérdida)) / 2	3,95

Ejemplo 4 (de acuerdo con la presente invención)

5 Los datos en la tabla 4 se obtuvieron modelando la hidrosulfuración de la corriente de suministro de nafta del ejemplo 1. Las condiciones del reactor de hidrosulfuración se divulgan en la tabla 4 junto con el azufre y el número de bromo de la corriente de suministro. Los datos de la tabla 4 se obtienen usando dos fases de reacción en que se usó el catalizador A en la primera fase de reacción, el lecho superior, como el primer catalizador de hidrosulfuración y el catalizador B en la segunda fase de reacción, el lecho inferior, como el segundo catalizador de hidrosulfuración.

10

Tabla 4

Azufre suministrado wppm	700
Número de bromo suministrado, cg/g	74
T promedio = $(T_{IN} + T_{OUT}) / 2$, °F	535
Diferencia entre T_{IN} y T_{OUT} Est. °F	117
LHSV, v/h/v	5,2
Catalizador en lecho superior	A
Volumen de catalizador (pies ³)	1129
Catalizador en lecho inferior	B
Volumen de catalizador (pies ³)	1129
Volumen total de catalizador (pies ³)	2257
Azufre en el producto, wppm	30
Δ RON (pérdida)	5,56
Δ MON (pérdida)	2,09
Δ octano en carretera (pérdida) = $(\Delta$ RON (pérdida) + Δ MON (pérdida)) / 2	3,83

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para hidrodesulfurar una corriente de suministro en el intervalo de ebullición de nafta olefínica y que retiene una cantidad sustancial de las olefinas, conteniendo dicha corriente de suministro una cantidad sustancial de azufre unido orgánicamente y olefinas, comprendiendo dicho proceso:
- 5 a) hidrodesulfurar dicha corriente de suministro en una primera zona de reacción manipulada en condiciones de hidrodesulfuración y en presencia de hidrógeno y un primer catalizador de hidrodesulfuración comprendido de un 1 a un 30% en peso de CoO, un 5 a un 50% en peso de MoO₃ y un diámetro medio de poro de 60 Å a 200 Å, manipulándose dicha primera zona de reacción en condiciones de hidrodesulfuración de modo que se produzca
- 10 de un 20% a un 99% de reducción del azufre de dicha corriente de suministro en esta primera zona de reacción, produciendo de ese modo una corriente de producto parcialmente desulfurado; y
- b) hidrodesulfurar la corriente de producto parcialmente desulfurada de la etapa a) anterior en una segunda zona de reacción manipulada en condiciones de hidrodesulfuración que contiene un segundo catalizador de hidrodesulfuración que comprende de un 0,1 a un 27% en peso de CoO, un 1 a un 45% en peso de MoO₃ y un
- 15 diámetro medio de poro de 60 Å a 200 Å, en el que dicho segundo catalizador de hidrodesulfuración tiene una carga de óxidos de metal de modo que cada óxido de metal esté presente en una cantidad de un 10 a un 95% menos que la cantidad del mismo óxido de metal presente en dicho primer catalizador de hidrodesulfuración y tiene un diámetro medio de poro igual a o mayor que dicho primer catalizador de hidrodesulfuración.
- 20 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha corriente de suministro de nafta olefínica tiene un contenido global de olefinas de hasta un 60% en peso y un contenido de azufre de 50 wppm a 7000 wppm.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha primera y dicha segunda zona de reacción se manipulan a una temperatura de 232°C (450°F) a 426°C (800°F), a una presión de 410 kPag (60 psig) a 5500 kPag
- 25 (800 psig), a una tasa de gas de tratamiento de hidrógeno de 1000 scf/b a 6000 scf/b y a una velocidad espacial por hora de líquido de 0,5 h⁻¹ a 15 h⁻¹.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho primer catalizador y dicho segundo catalizador están sustentados sobre un soporte refractario adecuado.
- 30 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho primer catalizador en dicha primera zona de reacción contiene de un 5 a un 25,0% en peso de MoO₃ basado en el peso del soporte, y de un 1 a un 6,0% en peso de CoO.
- 35 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho segundo catalizador en dicha segunda zona de reacción contiene de un 1,0 a un 10,0% en peso de MoO₃ y de un 0,1 a un 5,0% en peso de CoO.
7. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicho segundo catalizador de hidrodesulfuración tiene una concentración superficial de MoO₃ de 0,5 x 10⁻⁴ a 3,0 x 10⁻⁴ g MoO₃/m² y un tamaño de diámetro de partícula de
- 40 diámetro promedio de menos de 2,0 mm.
8. El proceso de la reivindicación 4, en el que dicho soporte refractario adecuado se selecciona de zeolitas, alúmina, sílice, titania, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, carbonos, circona, tierra diatomácea, óxidos de lantánidos incluyendo óxido de cerio, óxido de lantano, óxido de neodimio, óxido de itrio y óxido de praseodimio;
- 45 óxido de cromo, óxido de torio, óxido de uranio, óxido de niobio, óxido de tantalio, óxido de estaño, óxido de cinc y fosfato de aluminio.
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicho soporte refractario adecuado se selecciona de alúmina, sílice y sílice-alúmina.
- 50 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que dicho soporte refractario adecuado es alúmina.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que se produce de un 20% a un 60% de reducción de azufre en dicha primera zona de hidrodesulfuración.
- 55 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho segundo catalizador tiene una relación de Co/Mo de 0,1 a 1,0.
13. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicha corriente de suministro de nafta olefínica se hace reaccionar en la fase de vapor.
- 60 14. El proceso de la reivindicación 13, en el que la refrigeración entre fases se realiza entre la primera y la segunda fase de hidrodesulfuración.
- 65 15. El proceso de la reivindicación 13, en el que la corriente de suministro se precalienta a una temperatura hasta la temperatura de hidrodesulfuración antes de entrar en la primera zona de reacción.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicha corriente de suministro de nafta olefinica tiene una concentración de dieno de hasta un 15% en peso.
- 5 17. El proceso de la reivindicación 4, en el que dicho primer catalizador de hidrodesulfuración y dicho segundo catalizador de hidrodesulfuración contienen de un 1,0 a un 3,0% en peso de un aditivo seleccionado de fósforo, metales alcalinos u óxidos de metales alcalinos.