(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 652 032**

(51) Int. Cl.:

C10G 21/00	(2006.01)
C10G 45/08	(2006.01)
C10G 45/44	(2006.01)
C10G 45/52	(2006.01)
C10G 65/16	(2006.01)
C10G 67/00	(2006.01)
C10G 67/04	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2012** **PCT/US2012/048233**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013** **WO13019527**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2012** **E 12746426 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2737022**

(54) Título: **Procedimiento de hidrotratamiento selectivo de destilados medios**

(30) Prioridad:

29.07.2011 US 201161513009 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2018

(73) Titular/es:

SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)
Box 5000
Dhahran 31311, SA

(72) Inventor/es:

KOSEOGLU, OMER, REFA y
AL-BASSAM, ABDULRAHMAN

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 652 032 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 de hidrotratamiento selectivo de destilados medios

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Campo de la invención

La presente invención se refiere a procedimientos de hidrotratamiento para reducir eficientemente el contenido de azufre de hidrocarburos según la reivindicación 1.

Descripción de la técnica relacionada

La descarga a la atmósfera de los compuestos de azufre durante el procesamiento y uso final de los productos del petróleo derivado de petróleo crudo ácido que contiene azufre plantea problemas sanitarios y medioambientales. Las estrictas normas de reducción del azufre aplicables al transporte y a otros productos combustibles han impactado sobre la industria del refinado y ha resultado necesario que los refinadores realicen inversiones de capital para reducir en gran medida el contenido de azufre de los gasóleos a 10 partes por millón en peso (ppmp) o menos. En naciones industrializadas tales como Estados Unidos, Japón y los países de la Unión Europea, ya se ha exigido a las refinerías que produzcan combustibles de transporte medioambientalmente limpios. Por ejemplo, en 2007 la Agencia Europea de Protección Medioambiental requirió reducir el contenido de azufre del combustible en carretera a 97%, de 500 ppmp (diésel bajo en azufre) a 15 ppmp (diésel ultrabajo en azufre). La Unión Europea ha aplicado normas todavía más estrictas, que requieren que los combustibles diésel y gasolina comercializados en 2009 contengan menos de 10 ppmp de azufre. Otros países están siguiendo los pasos de los Estados Unidos y la Unión Europea y están avanzando en la normativa que requeriría a las refinerías que produzcan combustibles para el transporte con niveles ultrabajos de azufre.

Para adaptarse a las últimas tendencias en producción de combustibles ultrabajos en azufre, los refinadores deben seleccionar los procedimientos o crudos que permitan la flexibilidad que garantice cumplir con la normativa futura con inversiones adicionales de capital mínimas, en muchos casos utilizando los equipos existentes. Las tecnologías convencionales, tales como el hidrocraqueo y el hidrotratamiento en dos estadios ofrecen soluciones a los refinadores para la producción de combustibles para el transporte limpios. Estas tecnologías se encuentran disponibles y pueden aplicarse a medida que se construyan nuevas instalaciones básicas de producción. Sin embargo, muchas instalaciones de hidroprocesamiento existentes, tales como las que utilizan aparatos de hidrotratamiento de presión relativamente baja, representan una inversión previa sustancial y han sido construidas antes de la aplicación de estos requisitos más estrictos de reducción del contenido de azufre. Resulta muy difícil actualizar los reactores de hidrotratamiento existentes en dichas instalaciones debido a los requisitos operacionales comparativamente más severos (es decir, la temperatura y presión más altas) para obtener una producción limpia de combustible. Entre las opciones de retroadaptación disponibles para los refinadores se incluyen la elevación de la presión parcial de hidrógeno mediante el incremento de la calidad del gas reciclado, la utilización de composiciones de catalizador más activas, la instalación de componentes de reactor mejorados para incrementar el contacto líquido-sólido, el incremento del volumen del reactor y el incremento de la calidad de la carga de alimentación.

Se han instalado muchas unidades de hidrotratamiento en todo el mundo que producen combustibles para el transporte con contenidos de azufre de entre 500 y 3.000 ppmp. Dichas unidades han sido diseñadas y se están operando bajo condiciones relativamente suaves (es decir, presiones parciales de hidrógeno bajas, de 30 kilogramos por centímetro cuadrado de gasóleos de primera destilación con puntos de ebullición comprendidos en el intervalo de entre 180ºC y 370ºC).

Con la creciente prevalencia de una normativa medioambiental más estricta para el azufre en los combustibles para el transporte indicada anteriormente, los niveles de azufre máximos permisibles se están reducido a un tope de 15 ppmp y en algunos casos de 10 ppmp. Este nivel ultrabajo de azufre en el producto final típicamente requiere la construcción de nuevas unidades de hidrotratamiento a alta presión o a una retroadaptación sustancial de las instalaciones existentes, por ejemplo mediante la incorporación de sistemas de purificación de gases, la reingeniería de la configuración interna y componentes de los reactores y/o la utilización de composiciones catalíticas más activas.

Los compuestos que contienen azufre presentes típicamente en los combustibles a base de hidrocarburos incluyen moléculas alifáticas, tales como sulfuros, disulfuros y mercaptanos, así como moléculas aromáticas, tales como tiofeno, benzotiofeno y sus derivados alquilados de cadena larga y dibenzotiofeno y sus derivados alquilo, tales como 4,6-dimetil-dibenzotiofeno.

Los compuestos que contienen azufre resultan más fácilmente desulfurizados (son más lábiles) utilizando métodos de hidrodesulfurización suave. Sin embargo, determinadas moléculas aromáticas altamente ramificadas pueden

impedir estéricamente la eliminación del átomo de azufre y resultan moderadamente difíciles de desulfurizar (son refractarios) utilizando métodos de hidrodesulfurización suave.

Entre los compuestos aromáticos que contienen azufre, los tiofenos y los benzotiofenos resultan relativamente fáciles de hidrodesulfurizar. La adición de grupos alquilo a los compuestos anulares incrementa la dificultad de la hidrodesulfurización. Los dibenzotiofenos que resultan de la adición de otro anillo a la familia de los benzotiofenos resultan todavía más difíciles de desulfurizar y la dificultad varía mucho según su sustitución de alquilos, siendo la sustitución di-beta la más difícil de desulfurizar, justificando de esta manera su denominación de «refractarios». Dichos sustituyentes beta dificultan la exposición del heteroátomo al sitio activo en el catalizador.

Por lo tanto, la eliminación económica de los compuestos refractarios que contienen azufre resulta extremadamente difícil de conseguir y, por consiguiente, la eliminación de los compuestos que contienen azufre en los combustibles a base de hidrocarburos a un nivel ultrabajo de azufre resulta muy costosa mediante las técnicas actuales de hidrotratamiento. Cuando la normativa anterior permitía niveles de azufre de hasta 500 ppmp, existía poca necesidad o incentivo para la desulfurización, más allá de las capacidades de hidrodesulfurización convencional y, por lo tanto, los compuestos refractarios que contienen azufre no constituían un problema. Sin embargo, a fin de cumplir la normativa más estricta relativa al azufre, dichos compuestos refractarios que contienen azufre deben eliminarse sustancialmente de los flujos de combustible a base de hidrocarburos.

La reactividad relativa de los tioles y sulfuros es mucho más alta que la de los compuestos aromáticos de azufre, tal como indica un estudio publicado en Song, Chunshan, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", Catalysis Today 86:211-263, 2003. Los mercaptanos/tioles y sulfuros son mucho más reactivos que los compuestos aromáticos de azufre. Las velocidades de reacción relativas de determinados compuestos de azufre se representan gráficamente como función del tamaño de la molécula y la dificultad de hidrodesulfurización en la fig. 1. El documento nº US3.001.932A da a conocer un método de procesamiento de una carga de alimentación en el intervalo de ebullición de los destilados medios para la reducción de la concentración de compuestos organosulfurados no deseados mediante extracción con solventes e hidrotratamiento.

La extracción de aromáticos es un procedimiento establecido que se utiliza en determinados estadios de diversas operaciones de refinería y otras relacionadas con el petróleo. En determinados procedimientos existentes, resulta deseable eliminar los aromáticos del producto final, por ejemplo, aceites lubricantes y determinados combustibles, por ejemplo el combustible diésel. En otros procedimientos, se extraen los aromáticos para producir productos ricos en aromáticos, por ejemplo para la utilización en diversos procedimientos químicos y como elevadores de octano para la gasolina.

Con el incremento constante de la demanda de combustibles a base de hidrocarburos que presentan un nivel ultrabajo de azufre, existe la necesidad de un procedimiento y un aparato eficientes y eficaces para la desulfurización.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, es un objetivo de la presente invención desulfurizar un flujo de combustible a base de hidrocarburos que contiene diferentes clases de compuestos que contienen azufre que presentan diferentes reactividades.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCIÓN

Según una o más realizaciones, la invención se refiere a un método de hidrotratamiento de cargas de alimentación de hidrocarburos para reducir eficientemente el contenido de azufre según la reivindicación 1.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «compuestos lábiles» al describir los compuestos que contienen heteroátomo, tales como los compuestos de organoazufre y de organonitrógeno que pueden ser fácilmente tratados para eliminar el heteroátomo, es decir, desulfurizados o denitrogenizados, bajo condiciones relativamente suaves de presión y temperatura de hidrodesulfurización, y la expresión «compuestos refractarios» al describir los compuestos que contienen heteroátomos, tales como los compuestos de organoazufre y de organonitrógeno que resultan relativamente más difíciles de tratar, es decir, de ser desulfurizados o denitrogenizados, bajo condiciones suaves de hidrodesulfurización.

Además, tal como se utilizan en la presente memoria, las expresiones «hidrotratamiento suave», «condiciones de operación suaves» y «condiciones suaves» (al utilizarse en referencia al hidrotratamiento) se refieren a procedimientos de hidrotratamiento que operan a temperaturas de 400ºC e inferiores, a presiones parciales de hidrógeno de 40 bar e inferiores y a tasas de alimentación de hidrógeno de 500 litros por litro de petróleo e inferiores.

Las expresiones «hidrotratamiento severo», «condiciones de operación severas» y «condiciones severas» (al utilizarse en referencia al hidrotratamiento) se refieren a procedimientos de hidrotratamiento que operan a

temperaturas de 320ºC y superiores, a presiones parciales de hidrógeno de 40 bar y superiores y a tasas de alimentación de hidrógeno de 300 litros por litro de petróleo y superiores.

Debido a que las operaciones de extracción de aromáticos típicamente no proporcionan cortes limpios entre aromáticos y no aromáticos, la fracción pobre en aromáticos contiene una mayor proporción de contenido no aromático de la carga de alimentación inicial y una menor proporción de contenido aromático de la carga de alimentación inicial (por ejemplo, una determinada porción de tiofeno en la carga de alimentación inicial y derivados alquilo de cadena corta) y la fracción rica en aromáticos contiene una mayor proporción de contenido de aromáticos de la carga de alimentación inicial y una menor proporción de contenido no aromático de la carga de alimentación inicial. La cantidad de no aromáticos en la fracción rica en aromáticos y la cantidad de aromáticos en la fracción pobre en aromáticos depende de diversos factores, tal como resultará evidente para el experto ordinario en la materia, incluyendo el tipo de extracción, el número teórico de platos en el extractor, el tipo de solvente y la proporción de solventes.

La porción de alimentación que se pasa a la fracción rica en aromáticos incluye compuestos aromáticos que contienen heteroátomos y aquellos que se encuentran libres de heteroátomos. Entre los compuestos aromáticos que contienen heteroátomos se incluyen los compuestos aromáticos que contienen azufre, tales como los compuestos tiofeno y derivados, incluyendo derivados alquilados de cadena larga, compuestos benzotiofeno y derivados, incluyendo derivados de los mismos, compuestos dibenzotiofeno y derivados, incluyendo derivados alquilo, tales como 4,6-dimetil-dibenzotiofeno estéricamente impedidos y compuestos benzonaftenotiofeno y derivados, incluyendo derivados alquilo. Además, entre los compuestos aromáticos que contienen heteroátomos se incluyen compuestos aromáticos que contienen nitrógeno, tales como pirrol, quinolina, acridina, carbazoles y derivados de los mismos. Dichos compuestos aromáticos que contienen nitrógeno y azufre son las dianas en la etapa o etapas de separación aromática, generalmente por su solubilidad en el solvente de extracción. Entre los diversos compuestos no aromáticos que contienen azufre que pueden haberse encontrado presentes en la carga de alimentación inicial, es decir, antes del hidrotratamiento, se incluyen los mercaptanos, los sulfuros y los disulfuros. Dependiendo del tipo de operación y/o condición de la extracción de aromáticos, una porción preferentemente muy menor de compuestos no aromáticos que contienen nitrógeno y azufre pueden pasar a la fracción rica en aromáticos.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «proporción mayor de los compuestos no aromáticos» se refiere a por lo menos más de 50% en peso (% p) del contenido de no aromáticos de la carga de alimentación a la zona de extracción, en determinadas realizaciones, por lo menos más de aproximadamente 85% en peso y en realizaciones adicionales, más de por lo menos aproximadamente 95% en peso. Como también se utiliza en la presente memoria, la expresión «proporción menor de compuestos no aromáticos» se refiere a no más de 50% p del contenido de no aromáticos de la carga de alimentación a la zona de extracción; en determinadas realizaciones, no más de aproximadamente 15% p y en realizaciones adicionales no más de aproximadamente 5% p.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión «proporción mayor de los compuestos aromáticos» se refiere a por lo menos más de 50% p del contenido de aromáticos de la carga de alimentación a la zona de extracción, en determinadas realizaciones, por lo menos más de aproximadamente 85% p y en realizaciones adicionales, más de por lo menos aproximadamente 95% p. Como también se utiliza en la presente memoria, la expresión «proporción menor de compuestos aromáticos» se refiere a no más de 50% p del contenido de aromáticos de la carga de alimentación a la zona de extracción; en determinadas realizaciones, no más de aproximadamente 15% p y en realizaciones adicionales no más de aproximadamente 5% p.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La descripción resumida anteriormente proporcionada, así como la descripción detallada, posteriormente, se entenderá leída junto con los dibujos adjuntos. En los dibujos, se utiliza el mismo número o un número similar para referirse a los mismos elementos o a elementos similares, en los que:

la fig. 1 es una representación gráfica de la reducción relativa de reactividades de diversos compuestos en el procedimiento de hidrodesulfurización con el incremento del tamaño de la molécula que contiene azufre.
La fig. 2 es un diagrama esquemático de un sistema y procedimiento de hidrotratamiento selectivo.
La fig. 3 es un diagrama esquemático de otra realización de un sistema y procedimiento de hidrotratamiento selectivo de destilados medios, incluyendo una zona de hidrogenación.
La fig. 4 es un diagrama esquemático de una zona de separación de aromáticos, y
las figs. 5 a 10 son diagramas esquemáticos de aparatos ejemplares adecuados para la utilización como zona de extracción de aromáticos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Se describe un procedimiento selectivo de hidrotratamiento de destilados medios fuera del alcance de la invención para la producción de combustibles a base de hidrocarburos con un nivel ultrabajo de compuestos heteroatómicos, incluyendo compuestos de organoazufre y de organonitrógeno, que incluye las etapas siguientes:

a. someter la carga de alimentación inicial de hidrocarburos a una zona de extracción de aromáticos con el fin de proporcionar una fracción pobre en aromáticos y una fracción rica en aromáticos, conteniendo las fracciones diferentes clases de compuestos que contienen heteroátomos con diferentes reactividades al someterlas a reacciones de hidrotratamiento,
b. pasar la fracción pobre en aromáticos que contiene principalmente compuestos lábiles, incluyendo moléculas alifáticas, tales como sulfuros, disulfuros y mercaptanos, a una primera zona de hidrotratamiento que opera bajo condiciones suaves para eliminar el heteroátomo o heteroátomos de dichos compuestos lábiles, incluyendo para eliminar el azufre de los compuestos de organoazufre, y
c. pasar la fracción rica en aromáticos que contiene principalmente compuestos refractarios, incluyendo moléculas aromáticas, tales como determinados benzotiofenos (por ejemplo, benzotiofenos alquilados de cadena larga), dibenzotiofeno y derivados alquilo, tales como 4,6-dimetildibenzotiofeno estéricamente impedido, a una segunda zona de hidrotratamiento que opera bajo condiciones relativamente severas para eliminar el heteroátomo o heteroátomos de dichos compuestos refractarios, incluyendo para eliminar el azufre de compuestos de organoazufre refractarios estéricamente impedidos.

En referencia a la fig. 2, se ilustra esquemáticamente un aparato de hidrotratamiento selectivo 20. El aparato 20 incluye una zona de separación de aromáticos 22, una primera zona de hidrotratamiento 26 y una segunda zona de hidrotratamiento 32. La zona de separación de aromáticos 22 incluye una entrada de alimentación 21, una salida pobre en aromáticos 23 y una salida rica en aromáticos 24. Se describen diversas realizaciones de zona de separación de aromáticos 22 junto con las figs. 4 a 10.

La primera zona de hidrotratamiento 26 incluye una entrada 25 en comunicación de fluidos con la salida pobre en aromáticos 23, una entrada de gas hidrógeno 27 y una primera salida de efluente hidrotratado 28. La segunda zona de hidrotratamiento 32 incluye una entrada 29 en comunicación de fluidos con la salida rica en aromáticos 24, una entrada de gas hidrógeno 30 y una segunda salida de efluente hidrotratado 31.

Se introduce un flujo de hidrocarburos mediante la entrada 21 de la zona de separación aromática 22 que debe separarse en un flujo pobre en aromáticos que se descarga por la salida pobre en aromáticos 23 y un flujo rico en aromáticos que se descarga por la salida rica en aromáticos 24.

La fracción pobre en aromáticos contiene una proporción mayor del contenido de no aromáticos de la carga de alimentación inicial y contiene compuestos lábiles de organoazufre y organonitrógeno y una proporción menor del contenido de aromáticos de la carga de alimentación inicial. La fracción pobre en aromáticos se pasó a la entrada 25 de la primera zona de hidrotratamiento 26 y se puso en contacto con un catalizador de hidrodesulfurización y una cantidad eficaz de hidrógeno a través de la entrada 27. Debido a que los compuestos que contienen azufre estéricamente impedidos se encuentran generalmente presentes a concentraciones relativamente bajas, o nulas, en el flujo pobre en aromáticos que debe desulfurizarse, la primera zona de hidrotratamiento 26 se opera bajo condiciones suaves.

La fracción rica en aromáticos de la zona de extracción de aromáticos 22 generalmente incluye una proporción mayor del contenido de aromáticos de la carga de alimentación inicial y una proporción menor del contenido de no aromáticos de la carga de alimentación inicial. La fracción rica en aromáticos se transfirió a la entrada 29 de la segunda zona de hidrotratamiento 32 y se puso en contacto con un catalizador de hidrodesulfurización y una cantidad eficaz de hidrógeno a través de la entrada 30. La segunda zona de hidrotratamiento 32 se opera bajo condiciones eficaces para eliminar el azufre y otros heteroátomos según se requiera para cumplir las especificaciones del producto. Estas condiciones de operación generalmente son más severas que las condiciones de operación que resultan eficaces en la primera zona de hidrotratamiento 26, por ejemplo, adaptadas para la eliminación del heteroátomo o heteroátomos de dichos compuestos refractarios, incluyendo la eliminación del azufre de compuestos de organoazufre refractarios estéricamente impedidos.

Los flujos de hidrocarburos resultantes por la salida 28 y la salida 31 contienen un nivel reducido de compuestos que contienen heteroátomos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, los compuestos de organoazufre pueden reducirse a un nivel ultrabajo, es decir, menos de 15 ppmp o incluso 10 ppmp, ya que sustancialmente la totalidad de los compuestos de organoazufre alifáticos y tiofenos son lábiles bajo condiciones de hidrotratamiento suave y el azufre en los compuestos de organoazufre aromáticos refractarios, tales como los compuestos multianillo estéricamente impedidos que se encontraban presentes en la carga de alimentación inicial bajo las condiciones de hidrotratamiento severas.

En referencia a la fig. 3, se ilustra esquemáticamente un aparato de hidrotratamiento selectivo 120 según otra realización. El aparato 120 incluye una zona de separación de aromáticos 122, una primera zona de hidrotratamiento 126, una segunda zona de hidrotratamiento 132, una unidad de destilación flash 134 y una zona de hidrogenación de aromáticos 138. La zona de separación de aromáticos 122 incluye una entrada de alimentación 121, una salida pobre en aromáticos 123 y una salida rica en aromáticos 124. Diversas realizaciones de operaciones unitarias contenidas dentro de la zona de separación de aromáticos 122 se detallan adicionalmente en la presente memoria junto con las figs. 4 a 10.

La primera zona de hidrotratamiento 126 incluye una entrada 125 en comunicación de fluidos con la salida pobre en aromáticos 123, una entrada de gas hidrógeno 127 y una primera salida de efluente hidrotratado 128. La segunda zona de hidrotratamiento 132 incluye una entrada 129 en comunicación de fluidos con la salida rica en aromáticos 124, una entrada de gas hidrógeno 130 y una segunda salida de efluente hidrotratado 131. La unidad de destilación flash 134 incluye una entrada 133 en comunicación de fluidos con una segunda salida de efluente hidrotratado 131, una salida de vapor 135 y una salida de líquidos 136. La zona de reacción de hidrogenación 138 incluye una entrada 137 en comunicación de fluidos con la salida de líquidos 136, una entrada de gas hidrógeno 139 y una salida de producto hidrogenado 140.

El procedimiento opera de manera similar a la indicada con respecto a la fig. 2 y el efluente hidrodesulfurizado de la salida 131 se pasa a la entrada 133 de la unidad de destilación flash 134 para eliminar los gases más ligeros, tales como H_2S, NH_3, metano, etano, propano, butanos y nafta, que hierven en el intervalo de 36ºC a 180ºC, y estos gases más ligeros se descargan por la salida 135. El efluente líquido de la salida 136 se transporta a la entrada 137 de la zona de hidrogenación de aromáticos 138 para la hidrogenación de los compuestos aromáticos, por ejemplo para incrementar el número de cetano, para reducir la densidad del producto y para reducir el contenido de aromáticos polinucleares. El efluente hidrogenado, que contiene un nivel reducido de compuestos de organoazufre y un número de cetano relativamente elevado, se descarga por la salida 140.

La adición de una zona de separación de aromáticos en el aparato y procedimientos de hidrotratamiento selectivo indicados en la presente memoria integra unidades de coste relativamente bajo, así como condiciones operativas más favorables en la zona de hidrodesulfurización suave, es decir, la presión y temperatura más suaves y el consumo reducido de hidrógeno. Sólo la fracción rica en aromático es sometida a condiciones relativamente más severas en la segunda zona de hidrotratamiento para convertir los compuestos aromáticos refractarios que contienen azufre. Lo anterior resulta en una desulfurización de mejor coste-eficacia de los combustibles a base de hidrocarburos, incluyendo la eliminación de los compuestos refractarios que contienen azufre estéricamente impedidos, consiguiendo de esta manera, eficiente y económicamente, productos combustibles de contenido ultrabajo de azufre.

El aparato y procedimientos de hidrotratamiento selectivo ofrecen ventajas claras, descritas en la presente memoria, en comparación con procedimientos convencionales de desulfurización profunda del combustible a base de hidrocarburos. Por ejemplo, en determinados enfoques convencionales de la desulfurización profunda, el flujo entero de hidrocarburos se somete a una única etapa de hidrotratamiento, requiriendo operaciones unitarias de una capacidad adecuada para todo el flujo de alimentación y operando bajo condiciones eficaces para tratar como mínimo una parte de los compuestos refractarios. Además, los elevados costes operativos y reacciones laterales no deseadas que pueden impactar negativamente determinadas características deseadas del combustible son evitadas al utilizar el aparato y procedimientos de hidrotratamiento selectivo descritos en la presente memoria. Además, en determinadas realizaciones, se pasan compuestos aromáticos sin heteroátomos (por ejemplo, uno o más aromáticos que contienen anillos, tales como benceno, naftaleno y derivado sde los mismos) a la fracción rica en aromáticos y son hidrogenados e hidrocraqueados en la segunda zona de hidrotratamiento, relativamente más severa, produciendo destilados ligeros. El rendimiento de dichos destilados ligeros que cumplen la especificación de producto derivado de los compuestos aromáticos sin heteroátomos es mayor que el rendimiento en las operaciones convencionales de hidrocraqueado debido a las zonas de hidrotratamiento concentradas y dirigidas.

Tal como demuestran los ejemplos indicados en la presente memoria, mediante la separación de una carga de alimentación en una fracción rica en aromáticos y una fracción pobre en aromáticos, y mediante el tratamiento de la fracción rica en aromático que contiene compuestos de azufre refractarios bajo condiciones de hidrodesulfurización relativamente severas, puede operarse la unidad de hidrotratamiento que procesa la parte pobre en aromáticos, bajo condiciones operativas relativamente suaves. En el caso de que deba tratarse el mismo flujo en una única unidad de hidrotratamiento, debe incrementarse uno o más de entre la presión parcial de hidrógeno, la presión operativa, la temperatura operativa y/o el volumen de catalizador a fin de conseguir los niveles de desulfurización mostrados en la presente memoria.

La carga de alimentación inicial para la utilización en el aparato y procedimiento anteriormente descritos puede ser un producto de petróleo crudo o parcialmente refinado obtenido a partir de diversas fuentes. La fuente de la carga de alimentación puede ser petróleo crudo, petróleo crudo sintético, betún, arena bituminosa, petróleo de esquisto, líquidos de carbono, o una combinación que incluye una de las fuentes indicadas anteriormente. Por ejemplo, la carga de alimentación puede ser un gasóleo de primera destilación u otro flujo intermedio de refinería, tal como

gasóleo de vacío, petróleo desasfaltado y/o petróleo desmetalizado obtenidos de un procedimiento de desasfaltado con solventes, gasóleo de coque ligero o pesado obtenido a partir de un procedimiento de coquización, petróleo de ciclo obtenido a partir de un procedimiento de craqueo catalítico fluido (CCF), gasóleo obtenido de un procedimiento de reducción de viscosidad ('visbreaking') o cualquier combinación de los productos anteriormente indicados. En la invención, la carga de alimentación de hidrocarburos es un gasóleo de primera destilación, una fracción de destilado medio o una fracción de diésel, con punto de ebullición comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 180ºC y aproximadamente 450ºC, en determinadas realizaciones de entre aproximadamente 180ºC y aproximadamente 400ºC y en realizaciones adicionales, de entre aproximadamente 180ºC y aproximadamente 370ºC, que típicamente contiene hasta aproximadamente 2% p y hasta aproximadamente 3.000 ppmp de nitrógeno.

Sin embargo, el experto ordinario en la materia apreciará que otros flujos de hidrocarburos podrán beneficiarse de la práctica del sistema y método descritos en la presente memoria.

La primera zona de hidrotratamiento utiliza un catalizador de hidrotratamiento que presenta uno o más componentes de metal activos seleccionados de entre la Tabla periódica de los elementos grupos VI, VII o VIIIB. En la invención, el catalizador es tal como se especifica en la reivindicación 1. En determinadas realizaciones fuera del alcance de la invención, el componente metal activo es uno o más de entre cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno, típicamente depositados o de otro modo incorporados sobre un soporte, por ejemplo, alúmina, sílice alúmina, sílice o zeolitas. En determinadas realizaciones fuera del alcance de la invención, el catalizador de hidrotratamiento utilizado en la primera zona de hidrotratamiento, es decir, que opera bajo condiciones suaves, incluye una combinación de cobalto y molibdeno depositado sobre un sustrato de alúmina.

Tal como se utiliza en la presente memoria, las condiciones operativas «suaves» son relativas y el abanico de condiciones operativas depende de la carga de alimentación que se procesa. Tal como se ha indicado anteriormente, dichas condiciones son generalmente una temperatura operativa de 400ºC e inferior, una presión parcial de hidrógeno de 40 bar e inferior y una tasa de alimentación de hidrógeno de 500 litros por litro de petróleo e inferior. En determinadas realizaciones del procedimiento descrito en la presente memoria, entre dichas condiciones operativas suaves tal como se utilizan junto con el hidrotratamiento de un flujo de destilado medio, es decir, punto de ebullición comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 180ºC y aproximadamente 370ºC, se incluyen: una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 300ºC y aproximadamente 400ºC, y en determinadas realizaciones, entre aproximadamente 320ºC y aproximadamente 380ºC; una presión de reacción comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 10 bar y aproximadamente 40 bar; en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 20 bar y aproximadamente 40 bar, y en realizaciones adicionales, de aproximadamente 30 bar; una presión parcial de hidrógeno superior a aproximadamente 35 bar en determinadas realizaciones y de hasta aproximadamente 55 bar en otras realizaciones; un volumen de carga de alimentación líquida por hora ('velocidad espacial') (LHSV) comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 h^{-1} y aproximadamente 10 h^{-1}, y en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 1,0 h^{-1} y aproximadamente 4,0 h^{-1}, y una tasa de alimentación de hidrógeno comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 100 litros estándares de hidrógeno por litro de petróleo (SLt/Lt) y aproximadamente 500 SLt/Lt, y en determinada realizaciones, de entre aproximadamente 100 SLt/Lt y aproximadamente 300 SLt/Lt.

La segunda zona de hidrotratamiento utiliza uno o más catalizadores de hidrotratamiento, incluyendo uno o más metales activos de la Tabla periódica de los elementos, grupos VIB, VIIB o VIIB tal como se especifica en la reivindicación 1. En determinadas realizaciones fuera del alcance de la invención, el componente metal activo es uno o más de entre cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno, típicamente depositados o de otro modo incorporados sobre un soporte, por ejemplo, alúmina, sílice alúmina, sílice o zeolitas. En determinadas realizaciones fuera del alcance de la invención, el catalizador de hidrotratamiento utilizado en la segunda zona de hidrotratamiento, es decir, bajo condiciones relativamente severas, puede ser níquel y molibdeno depositados sobre un sustrato de alúmina, níquel, cobalto y molibdeno depositados sobre un sustrato de alúmina, o cualquiera o ambos de ellos en combinación con cobalto y molibdeno depositados sobre un sustrato de alúmina.

Tal como se utiliza en la presente memoria, las condiciones operativas «severas» son relativas y el abanico de condiciones operativas depende de la carga de alimentación que se procesa. Tal como se ha indicado anteriormente, dichas condiciones son generalmente una temperatura operativa de 320ºC y superior, una presión parcial de hidrógeno de 40 bar y superior y una tasa de alimentación de hidrógeno de 300 litros por litro de petróleo y superior. En determinadas realizaciones del procedimiento descrito en la presente memoria, entre dichas condiciones operativas severas tal como se utilizan junto con el hidrotratamiento de un flujo de destilado medio, es decir, punto de ebullición comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 180ºC y aproximadamente 370ºC, se incluyen: una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 300ºC y aproximadamente 400ºC, y en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 320ºC y aproximadamente 400ºC; una presión de reacción comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 20 bar y aproximadamente 100 bar, y en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 40 bar y aproximadamente 80 bar; una presión parcial de hidrógeno superior a aproximadamente 35 bar y en determinadas realizaciones, comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 35 bar y aproximadamente 75 bar, una LHSV comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 h^{-1} y aproximadamente 6 h^{-1}, y una tasa de alimentación de hidrógeno comprendida en el

intervalo de entre aproximadamente 100 SLt/Lt y aproximadamente 1.000 SLt/Lt, y en determinada realizaciones, de entre aproximadamente 300 SLt/Lt y aproximadamente 800 SLt/Lt.

Entre los aparatos de zona de hidrogenación de aromáticos adecuados se incluyen cualquier aparato de reacción adecuado capaz de mantener el tiempo de residencia y condiciones operativas deseados. En general, entre las condiciones operativas para la zona de hidrogenación de aromáticos se incluyen: una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 250ºC y aproximadamente 400ºC, y en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 280ºC y aproximadamente 330ºC; una presión de reacción comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 40 bar y aproximadamente 100 bar, y en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 60 bar y aproximadamente 80 bar; una presión parcial de hidrógeno superior a aproximadamente 35 bar y en determinadas realizaciones, comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 35 bar y aproximadamente 75 bar, una LHSV comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,5 h^{-1} y aproximadamente 10 h^{-1}, y en determinadas realizaciones, de entre aproximadamente 0,5 h^{-1} y aproximadamente 4,0 h^{-1}, y una tasa de alimentación de hidrógeno comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 100 SLt/Lt y aproximadamente 1.000 SLt/Lt, y en determinada realizaciones, de entre aproximadamente 300 SLt/Lt y aproximadamente 800 SLt/Lt.

La zona de hidrogenación de aromáticos utiliza uno o más catalizadores de hidrogenación de aromáticos, incluyendo uno o más metales activos de la Tabla periódica de elementos, grupos VI, VII o VIIIB. En determinadas realizaciones, el componente metal activo es uno o más de entre paladio y platino, metal o compuesto de metal, típicamente depositado o de otro modo incorporado sobre un soporte, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice alúmina, zeolitas, óxido de titanio, magnesia, óxido de boro, circonio y arcillas. Los metales activos también pueden ser níquel y molibdeno en combinación depositados sobre un soporte adecuado, por ejemplo alúmina. La concentración del metal o metales se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,01% p y aproximadamente 10% p en el producto catalizador. En determinadas realizaciones, la zona de hidrogenación utiliza catalizadores de hidrotratamiento con uno o más de entre platino y paladio soportados sobre una base de alúmina.

El aparato de separación de aromáticos se basa generalmente en la extracción selectiva de aromáticos. Por ejemplo, el aparato de separación de aromáticos puede ser un aparato de separación de aromáticos de extracción con solventes adecuado capaz de dividir la carga de alimentación en un flujo generalmente pobre en aromáticos y un flujo generalmente rico en aromáticos.

Tal como se muestra en la fig. 4, un aparato de separación de aromáticos 222 puede incluir operaciones unitarias adecuadas para llevar a cabo una extracción con solventes de los aromáticos, y recuperar los solventes para la reutilización en el procedimiento. Se transporta una carga de alimentación 221 a un recipiente de extracción de aromáticos 244 en el que se separa una primera fracción pobre en aromáticos en forma de un flujo de refinado 246 de una segunda fracción generalmente rica en aromáticos en forma de un flujo de extracto 248. Se introduce una carga de alimentación de solventes 250 en el recipiente de extracción de aromáticos 244.

Una parte del solvente de extracción también puede encontrarse presente en el flujo 246, por ejemplo entre aproximadamente 0% p y aproximadamente 15% p (respecto a la cantidad total de flujo 246), y en determinadas realizaciones, menos de aproximadamente 8% p. En operaciones en las que el solvente arrastrado en el flujo 246 excede una cantidad deseada o predeterminada, puede eliminarse solvente del producto hidrocarburo, por ejemplo utilizando una unidad de destilación flash o de despojamiento 252 u otro aparato adecuado. El flujo de solvente 254 procedente de la unidad de destilación flash 252 puede reciclarse al recipiente de extracción de aromáticos 244, por ejemplo mediante un tanque compensador 256. Puede introducirse una alimentación inicial de solvente o solvente adicional mediante el flujo 262. Se descarga un flujo pobre en aromáticos 223 a partir de la unidad de destilación flash 252.

Además, también puede encontrarse presente una parte del solvente de extracción en el flujo 248, por ejemplo en el intervalo de entre aproximadamente 70% p y aproximadamente 98% p (respecto a la cantidad total de flujo 250), preferentemente menos de aproximadamente 85% p. En realizaciones en las que el solvente presente en el flujo 248 excede una cantidad deseada o predeterminada, puede eliminarse solvente del producto hidrocarburo, por ejemplo tal como se muestra en la fig. 4 utilizando una unidad de destilación flash o de despojamiento 258 u otro aparato adecuado. El solvente 260 de la unidad de destilación flash 258 puede reciclarse al recipiente de extracción de aromáticos 244, por ejemplo mediante el tanque compensador 256. Se descarga un flujo rico en aromáticos 224 a partir de la unidad de destilación flash 258.

La selección del solvente, de las condiciones operativas y del mecanismo de puesta en contacto del solvente y la carga de alimentación permiten controlar el nivel de extracción de aromáticos. Por ejemplo, pueden proporcionarse solventes adecuados que incluyen furfural, N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida y dimetilsulfóxido en una proporción de solvente-a-petróleo de aproximadamente 20:1; en determinadas realizaciones, de aproximadamente 4:1 y en realizaciones adicionales, de aproximadamente 1:1. El aparato de separación de aromáticos puede operar a una temperatura comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 20ºC y aproximadamente 120ºC, y en determinadas realizaciones, en el intervalo de entre aproximadamente 40ºC y aproximadamente 80ºC. La presión de operación del aparato de separación de aromáticos puede encontrarse comprendida en el intervalo de entre

aproximadamente 1 bar y aproximadamente 10 bar; en determinadas realizaciones, en el intervalo de entre aproximadamente 1 bar y 3 bar. Entre los tipos de aparato útiles como aparato de separación de aromáticos en determinadas realizaciones del sistema y procedimiento descritos en la presente memoria se incluyen extractores de tipo por etapas o extractores diferenciales.

Un ejemplo de un extractor de tipo por etapas es un aparato mezclador-sedimentador 322, ilustrado esquemáticamente en la fig. 5. El aparato mezclador-sedimentador 322 incluye un tanque vertical 380 que incorpora una turbina o un agitador de hélice 382 y una o más placas deflectoras 384. Las entradas de carga 386, 388 se encuentran situadas en el tope del tanque 380 y la salida 390 se encuentra situada en el fondo del tanque 380. La carga de alimentación que debe extraerse se carga en el recipiente 380 por la entrada 386 y se añade una cantidad adecuada de solvente por la entrada 388. Se activa el agitador 382 durante un periodo de tiempo suficiente para provocar una mezcla íntima del solvente y la carga alimentada, y al concluir el ciclo de mezcla, se detiene la agitación y, mediante el control de una válvula 392, se descarga por lo menos una parte del contenido y se pasa a un sedimentador 394. Se separan las fases en el sedimentador 394 y una fase de refinado que contiene una mezcla de hidrocarburos pobre en aromáticos y una fase de extracto que contiene una mezcla rica en aromáticos se extraen por las salidas 396 y 398, respectivamente. En general, puede utilizarse un aparato mezclador-sedimentador en modo por lotes, o puede organizarse una pluralidad de aparatos mezcladores-sedimentadores para que operen en un modo continuo.

Otro extracto de tipo por etapas es un contactor centrífugo. Los contactores centrífugos son máquinas rotatorias de alta velocidad caracterizadas por un tiempo de residencia relativamente bajo. El número de etapas en un dispositivo centrífugo habitualmente es uno; sin embargo, también pueden utilizarse contactores centrífugos con múltiples etapas. Los contactores centrífugos utilizan dispositivos mecánicos para agitar la mezcla para incrementar el área de interfase y para reducir la resistencia de transferencia de masa.

Entre los diversos tipos de extractores diferenciales (también conocidos como «extractores de contacto continuo») que también resultan adecuados para la utilización como aparato de extracción de aromáticos en la zona 22 se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, contactores centrífugos y columnas de contacto, tales como columnas de bandejas, columnas de pulverización, torres empaquetadas, contactores de discos rotatorios y columnas de pulsos.

Las columnas de contacto resultan adecuadas para diversas operaciones de extracción líquido-líquido. Se utiliza el empaquetamiento, las bandejas, la pulverización u otros mecanismos de formación de gotas u otros aparatos para incrementar la superficie en la que contactan las dos fases líquidas (es decir, una fase de solvente y una fase de hidrocarburos), los cuales también incrementan la longitud eficaz del camino de flujo. En los extractores de columna, la fase con la viscosidad más baja se selecciona típicamente como la fase continua, que, en el caso de un aparato de extracción de aromáticos, es la fase de solvente. En determinadas realizaciones, la fase con la tasa de flujo más alta puede dispersarse para crear más superficie de interfase y turbulencia. Lo anterior se lleva a cabo mediante la selección de un material de construcción apropiado con las características de humectación deseadas. En general, las fases acuosas humectan las superficies de metal y las fases orgánicas humectan las superficies no metálicas. Los cambios de flujos y propiedades físicas a lo largo de la longitud de un extractor también pueden ser consideradas al seleccionar el tipo de extractor y/o la configuración específica, materiales o construcción y el tipo de material de empaquetamiento y características, por ejemplo, el tamaño medio de partícula, la forma, densidad, superficie y similares.

Una columna de bandejas 422 se ilustra esquemáticamente en la fig. 6. Una entrada de líquido ligero 488 en el fondo de la columna 422 recibe hidrocarburos líquidos y una entrada de líquido pesado 490 en el tope de la columna 422 recibe solvente líquido. La columna 422 incluye una pluralidad de bandejas 480 y tubos descendentes asociados 482. Una placa deflectora del nivel del tope 484 separa el solvente de entrada del hidrocarburo líquido que ha sido sometido a etapas de extracción previas en la columna 422. La columna de bandejas 422 es un contactor en contracorriente multiestadio. La mezcla axial de la fase de solvente continuo se produce en la región 486 entre las bandejas 480 y la dispersión se produce en cada bandeja 480, resultando en una transferencia eficaz de masa de soluto a la fase de solvente. Las bandejas 480 pueden ser cribas con perforaciones comprendidas entre aproximadamente 1,5 y 4,5 mm de diámetro y pueden encontrarse espaciadas aproximadamente 150 a 600 mm.

El hidrocarburo ligero líquido pasa por las perforaciones en cada bandeja 480 y emerge en forma de gotas finas. Las gotas finas de hidrocarburo se elevan por la fase continua de solvente y se fusionan en una capa de interfaz 496 y son nuevamente dispersadas a través de la bandeja 480, en la parte superior. El solvente pasa a través de cada plato y fluye hacia abajo desde la bandeja 480, en la parte superior, hasta la bandeja 480, en la parte inferior, por el tubo descendente 482. La interfaz principal 498 se mantiene en el tope de la columna 422. Se extrae el hidrocarburo líquido pobre en aromáticos por la salida 492 en el tope de la columna 422 y el líquido solvente rico en aromáticos se descarga por la salida 494 en el fondo de la columna 422. Las columnas de bandejas son un aparato eficiente de transferencia de solventes y presentan una capacidad de manipulación de líquidos y eficiencia de extracción deseables, en particular para sistemas de baja tensión interfacial.

Un tipo adicional de operación de la unidad adecuado para extraer aromáticos de la carga de alimentación de hidrocarburos es una columna de lecho empaquetado. La fig. 7 es una ilustración esquemática de una columna de lecho empaquetado 522 que presenta una entrada de hidrocarburos 590 y una entrada de solventes 592. Se proporciona una región de empaquetamiento 588 sobre un plato de soporte 586. La región de empaquetamiento 588 comprende un material de empaquetamiento adecuado, incluyendo, aunque sin limitación, anillos Pall, anillos Raschig, anillos Kascade, sillas Intalox, sillas Berl, sillas super Intalox, sillas super Berl, mallas Demister, separador de gotas, telerrettes, empaquetamiento aleatorio de carbono de grafito, otros tipos de silla y similares, incluyendo combinaciones de uno o más de dichos materiales de empaquetamiento. El material de empaquetamiento se selecciona de manera que se encuentre completamente humectado por la fase continua de solvente. El solvente introducido por la entrada 592 a un nivel superior al tope de la región de empaquetamiento 588 fluye hacia abajo y humecta el material de empaquetamiento y rellena una porción grande de espacio hueco en la región de empaquetamiento 588. El espacio hueco remanente se rellena con gotas del hidrocarburo líquido, que se elevan a través de la fase continua de solvente y se fusionan formando la interfaz líquido-líquido 598 en el tope de la columna de lecho empaquetado 522. Se extrae el hidrocarburo líquido pobre en aromáticos por la salida 594 en el tope de la columna 522 y el líquido solvente rico en aromáticos se descarga por la salida 596 en el fondo de la columna 522. El material de empaquetamiento proporciona grandes superficies interfaciales para el contacto de fases, causando la fusión y reformado de las gotas. La tasa de transferencia de masa en las torres empaquetadas puede ser relativamente elevada debido a que el material de empaquetamiento reduce la recirculación de la fase continua.

Entre los tipos adicionales de aparatos adecuados para la extracción de aromáticos en el sistema y método en la presente memoria se incluyen los contactores de discos rotatorios. La fig. 8 es una ilustración esquemática de un contactor de discos rotatorios 622 conocido como columna Scheiebel®, disponible comercialmente de Koch Modular Process Systems, LLC, de Paramus, New Jersey, USA. El experto ordinario en la materia apreciará que otros tipos de contactores de discos rotatorios pueden implementarse como unidad de extracción de aromáticos incluida en el sistema y método en la presente memoria, incluyendo, aunque sin limitación, las columnas Oldshue-Rushton y los extractores Kuhni. El contactor de discos rotatorios es un extractor en contracorriente con agitación mecánica. La agitación se proporciona mediante un mecanismo de discos rotatorios, que típicamente funciona a velocidades mucho más elevadas que un impulsor de tipo turbina, tal como se indica con respecto a la fig. 5.

El contactor de discos rotatorios 622 incluye una entrada de hidrocarburos 699 hacia el fondo de la columna y una entrada de solventes 692 próxima al tope de la columna, y se encuentra dividido en varios compartimientos formados por una serie de coronas del estator internas 682 y coronas del estator externas 684. Cada compartimiento contiene un disco rotor horizontal localizado centralmente 686 y conectado a un eje rotatorio 688 que crea un grado elevado de turbulencia en el interior de la columna. El diámetro del disco rotor 686 es ligeramente inferior a la abertura en las coronas internas 682 del estator. Típicamente, el diámetro de disco es de 33% a 66% del diámetro de la columna. El disco dispersa el líquido y lo fuerza hacia afuera, hacia las paredes del vaso 698, en donde las coronas externas 684 del estator crean zonas tranquilas en las que pueden separarse las dos fases. Se extrae el hidrocarburo líquido pobre en aromáticos por la salida 694 en el tope de la columna 622 y el líquido solvente rico en aromáticos se descarga por la salida 696 en el fondo de la columna 622. Los contactores de discos rotatorios proporcionan ventajosamente una eficiencia y capacidad relativamente elevadas y presentan costes operativos relativamente bajos.

Un tipo adicional de aparato adecuado para la extracción de aromáticos en el sistema y método en la presente memoria es una columna de pulsos. La fig. 9 es una ilustración esquemática de un sistema de columna de pulsos 722 que incluye una columna con una pluralidad de platos empaquetados o cribas 788, una fase ligera, es decir, solvente, una entrada 790, una fase pesada, es decir, la carga de alimentación de hidrocarburos, una entrada 792, una salida de fase líquida 794 y una salida de fase pesada 796.

En general, el sistema de columna de pulsos 722 es una columna vertical con un gran número de platos de cribado 788 que no presentan tubos descendentes. Las perforaciones en los platos de cribado 788 típicamente son más pequeños que los de las columnas no pulsátiles, por ejemplo de entre aproximadamente 1,5 mm y aproximadamente 3,0 mm de diámetro.

Un dispositivo productor de pulsos 798, tal como una bomba reciprocante, pulsa el contenido de la columna a intervalos frecuentes. El rápido movimiento alternativo, de amplitud relativamente pequeña, está superpuesto al flujo habitual de las fases líquidas. Pueden utilizarse fuelles o diafragmas formados de acero recubierto (por ejemplo recubierto con politetrafluoroetileno) o cualquier otro mecanismo pulsante alternativo. Una amplitud de los pulsos de entre 5 y 25 mm está generalmente recomendada con una frecuencia de 100 a 260 ciclos por minuto. La pulsación provoca que el líquido ligero (solvente) se disperse en la fase pesada (aceite) en la carrera hacia arriba y que la fase líquida pesada sea impulsada a chorro hacia dentro de la fase líquida en la carrera hacia abajo. La columna no presenta piezas móviles, mezcla axial baja y una elevada eficiencia de extracción.

Una columna de pulsos típicamente requiere menos de un tercio del número teórico de etapas que una columna no pulsátil. Se utiliza un tipo de mecnaismo reciprocante en una columna Karr, que se muestra en la fig. 10.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Un flujo de gasóleo con punto de ebullición comprendido en el intervalo de entre 180ºc y 370ºC, las propiedades del cual se proporcionan en la Tabla 1, se hidrodesulfurizó en un reactor de hidrotratamiento único. Para conseguir gasóleo de automoción con 10 ppmp de azufre, se operó la unidad de hidrotratamiento a 350ºC, a una velocidad espacial horaria de la carga líquida de 1,5 h^{-1} y a una presión parcial de hidrógeno de 30 kg/cm^2.

Tabla 1

Propiedad	Unidad	Valor
Gravedad específica		0,8262
Azufre	% p	1
Nitrógeno	ppmp	63
ASTM D 2887	°C	
PEI	°C	84
5	°C	136
10	°C	162
30	°C	219
50	°C	267
70	°C	309
90	°C	351
95	°C	362
PEF	°C	375

Ejemplo 2. Se fraccionó el mismo gasóleo en dos fracciones, una fracción rica en aromáticos y una fracción pobre en aromáticos. El contenido de azufre y rendimientos de dichas fracciones se proporcionan en la Tabla 2. Puede observarse que sólo 31% p de los aromáticos se encuentra presente en el flujo de gasóleo. El 69% p restante es la fracción pobre en aromáticos, es decir, rica en parafinas y naftenos.

Tabla 2

Propiedad/Fracción	Rica en aromáticos	Pobre en aromáticos
Rendimientos, %p	31	69
Azufre, %p	0,88	0,12

Las fracciones rica en aromáticos y pobre en aromáticos se sometieron a hidrotratamiento en reactores separados para producir gasóleo de automoción con 10 ppmp de azufre. Los requisitos de catalizador en ambos reactores se calcularon a la misma presión parcial de hidrógeno, de 30 kg/cm^2, y temperatura operativa, de 350ºC; se requirió una cantidad de catalizador en la zona de reacción de hidrodesulfurización severa 70% inferior a la necesaria para el flujo de gasóleo no fraccionado, y se requirió 61% menos catalizador en la zona de reacción de hidrodesulfurización suave que para el flujo de gasóleos no fraccionados. De esta manera, los requisitos globales de catalizador y/o el volumen del reactor se redujeron en 33%.

Ejemplo 3. Las mismas fracciones de gasóleo que en el Ejemplo 2 se sometieron a hidrotratamiento en reactores separados, en los que se mantuvieron determinadas condiciones operativas a niveles equivalentes para producir gasóleo de automoción que contenía 10 ppmp de azufre. Se calcularon las presiones parciales de hidrógeno en ambos reactores bajo las condiciones operativas de: temperatura de 350ºC y velocidad espacial horaria de la carga líquida de 1,5 h^{-1}. El requisito de presión parcial de hidrógeno para la zona de reacción de hidrodesulfurización suave era 50% inferior al necesario para el flujo de gasóleo no fraccionado y el requisito de presión parcial de hidrógeno para la zona de reacción de hidrodesulfurización severa era 20% superior al necesario para un flujo de gasóleo no fraccionado. La reducción global de presiones parciales de hidrógeno resultó en un ahorro relativo de hidrógeno de 67% en volumen.

REIVINDICACIONES

1. Método de procesamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos con punto de ebullición comprendido en el intervalo de entre 180ºC y 450ºC seleccionado de entre gasóleo de primera destilación, una fracción de destilado medio o una fracción de diésel, a fin de reducir la concentración de compuestos de organoazufre no deseados, que comprende:

   separar la carga de alimentación de hidrocarburos mediante extracción de aromáticos en una fracción pobre en aromáticos que contiene compuestos lábiles que contienen heteroátomos y una fracción rica en aromáticos que contiene compuestos refractarios que contienen heteroátomos, en la que la separación de la carga de alimentación de hidrocarburos en fracción pobre en aromáticos y fracción rica en aromáticos se lleva a cabo sometiendo la carga de alimentación de hidrocarburos y una cantidad eficaz de un solvente de extracción a una zona de extracción a fin de producir un extracto que contiene una proporción mayor del contenido de aromáticos de la carga de alimentación de hidrocarburos y una porción del solvente de extracción y un refinado que contiene una proporción mayor del contenido de no aromáticos de la carga de alimentación de hidrocarburos y una porción del solvente de extracción; separar por lo menos una proporción del solvente de extracción del refinado y retener la fracción pobre en aromáticos; separar por lo menos una porción del solvente de extracción del extracto y retener la fracción rica en aromáticos, en la que el solvente de reacción se selecciona de entre el grupo que consiste en furfural, N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida y dimetilsulfóxido,
   introducir la fracción pobre en aromáticos en una primera zona de hidrotratamiento que opera bajo condiciones de hidrotratamiento suave eficaces para reducir el contenido de azufre de la fracción pobre en aromáticos, incluyendo presiones parciales de hidrógeno de 40 bar e inferiores y recuperar un primer efluente hidrotratado, e
   introducir la fracción rica en aromáticos en una segunda zona de hidrotratamiento que opera bajo condiciones eficaces para reducir el contenido de azufre de la fracción rica en aromáticos, incluyendo presiones parciales de hidrógeno de 40 bar y superiores y recuperar un segundo efluente hidrotratado,
   eliminar los gases ligeros del segundo efluente hidrotratado a fin de producir un efluente líquido hidrotratado, y
   introducir el efluente de líquido hidrotratado a una zona de hidrogenación de aromáticos y recuperar un flujo de producto de hidrocarburos hidrogenados,
   en el que por lo menos una de entre la primera y segunda zonas de hidrotratamiento comprenden un lecho catalítico en capas que contiene por lo menos una primera y una segunda capas de diferente composición de catalizador y los catalizadores son Co-Mo sobre alúmina y Ni-Mo sobre alúmina.

2. Método según la reivindicación 1, en el que:
   la temperatura operativa en la primera zona de hidrotratamiento se encuentra comprendida en el intervalo de entre 300ºC y 400ºC,
   la tasa de alimentación de hidrógeno en la primera zona de hidrotratamiento se encuentra comprendida en el intervalo de entre 100 litros estándares de hidrógeno por litro de petróleo y 500 litros estándares de hidrógeno por litro de petróleo, y
   la velocidad espacial horaria de la carga líquida en la primera zona de hidrotratamiento se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,5 h^{-1} y 10 h^{-1}.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura operativa en la segunda zona de hidrotratamiento se encuentra comprendida en el intervalo de entre 300ºC y 400ºC; la tasa de alimentación hidrógeno en la segunda zona de hidrotratamiento se encuentra comprendida en el intervalo de entre 100 SLt/Lt y 1.000 SLt/Lt y la velocidad espacial horaria de la carga líquida en la segunda zona de hidrotratamiento se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,1 h^{-1} y 6,0 h^{-1}.

4. Método según la reivindicación 1, en el que la zona de extracción es un extractor de tipo por etapas.

5. Método según la reivindicación 1, en el que la zona de extracción es un extractor diferencial.

6. Método según la reivindicación 1, en el que:
   la presión parcial de hidrógeno en la zona de hidrogenación de aromáticos se encuentra comprendida en el intervalo de entre 40 bar y 100 bar,
   la temperatura operativa en la zona de hidrogenación de aromáticos se encuentra comprendida en el intervalo de entre 250ºC y 400ºC,
   la tasa de alimentación de hidrógeno en la zona de hidrogenación de aromáticos se encuentra comprendida en el intervalo de entre 100 SLt/Lt y 1.000 SLt/Lt; la velocidad espacial horaria de la carga líquida en la zona de hidrogenación de aromáticos se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,5 h^{-1} y 10 h^{-1}, y
   el catalizador en la zona de hidrogenación de aromáticos incluye platino, paladio o una combinación de platino y paladio.

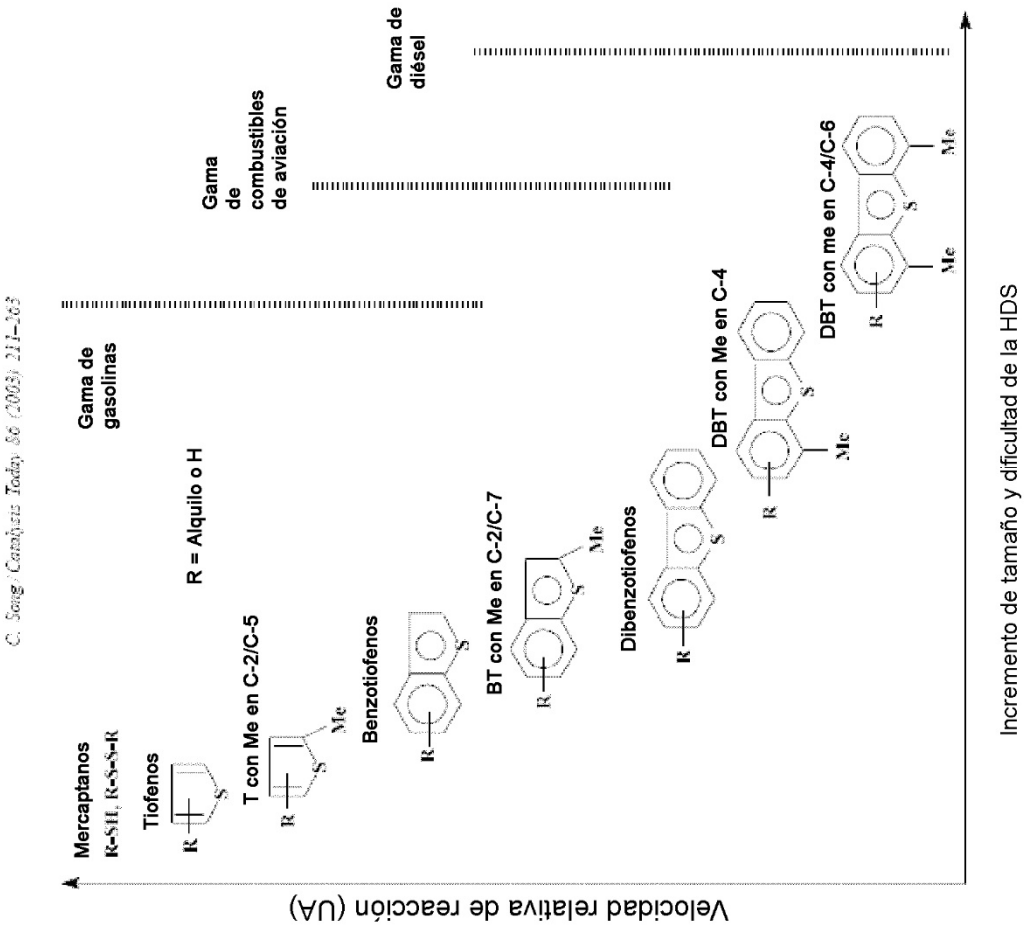

FIG. 1
TÉCNICA ANTERIOR

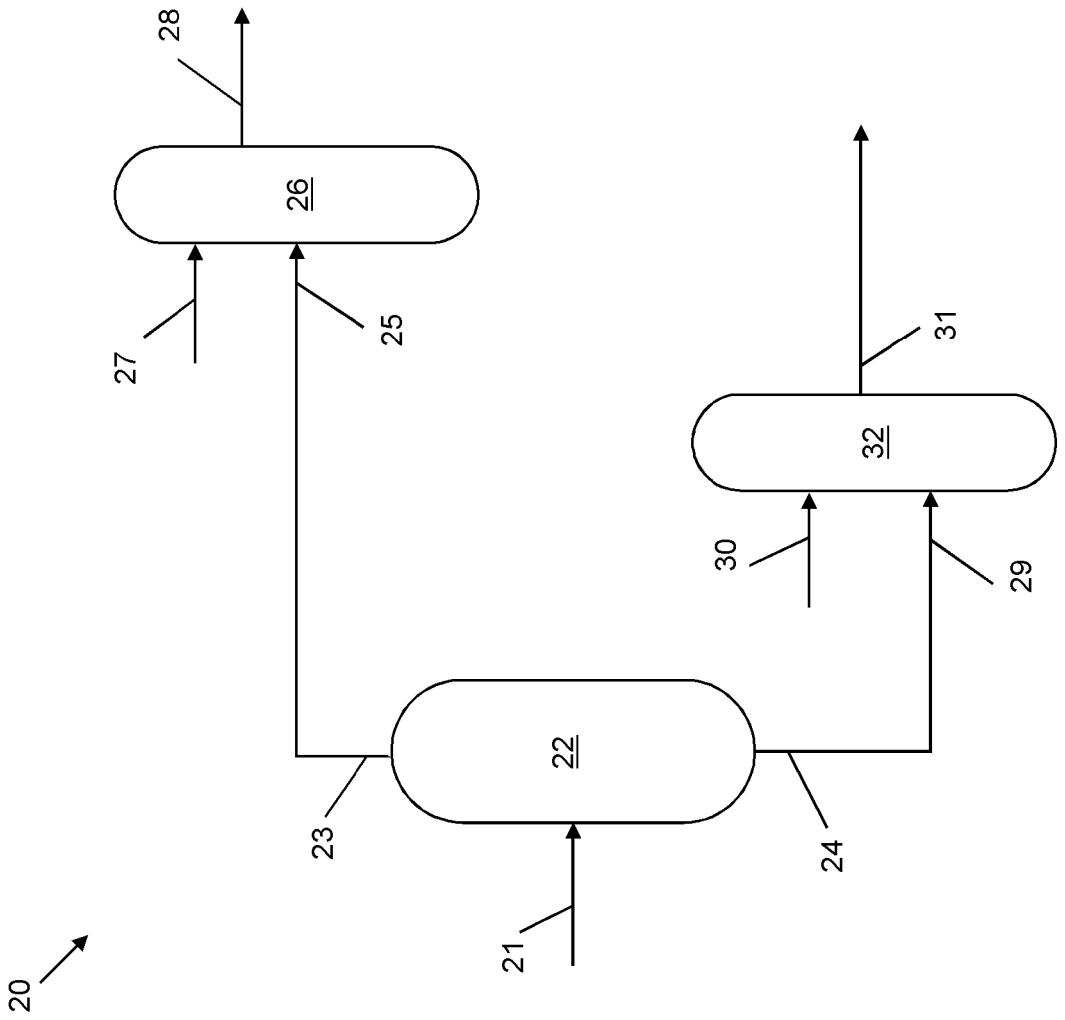

FIG. 2

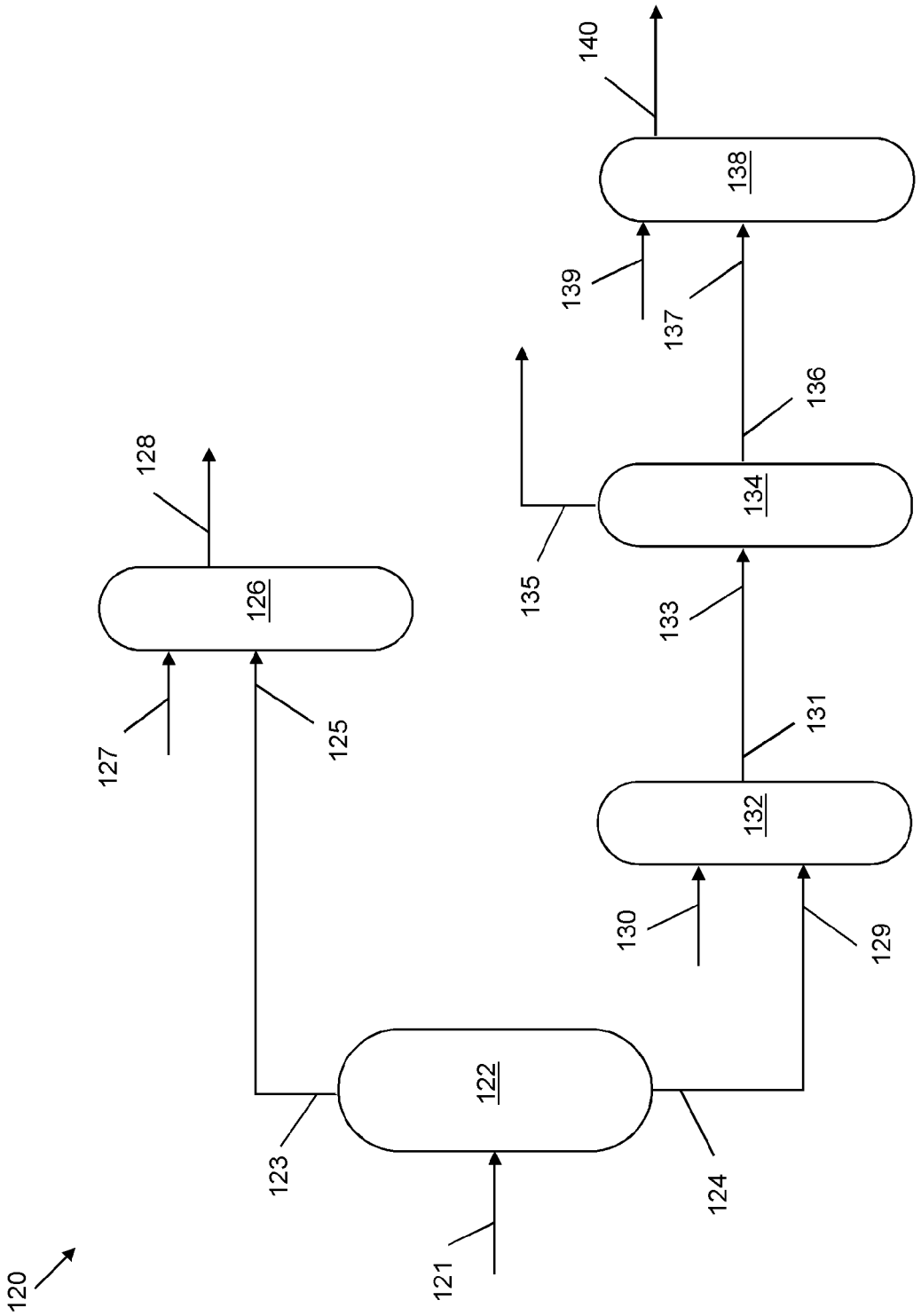
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140

FIG. 3

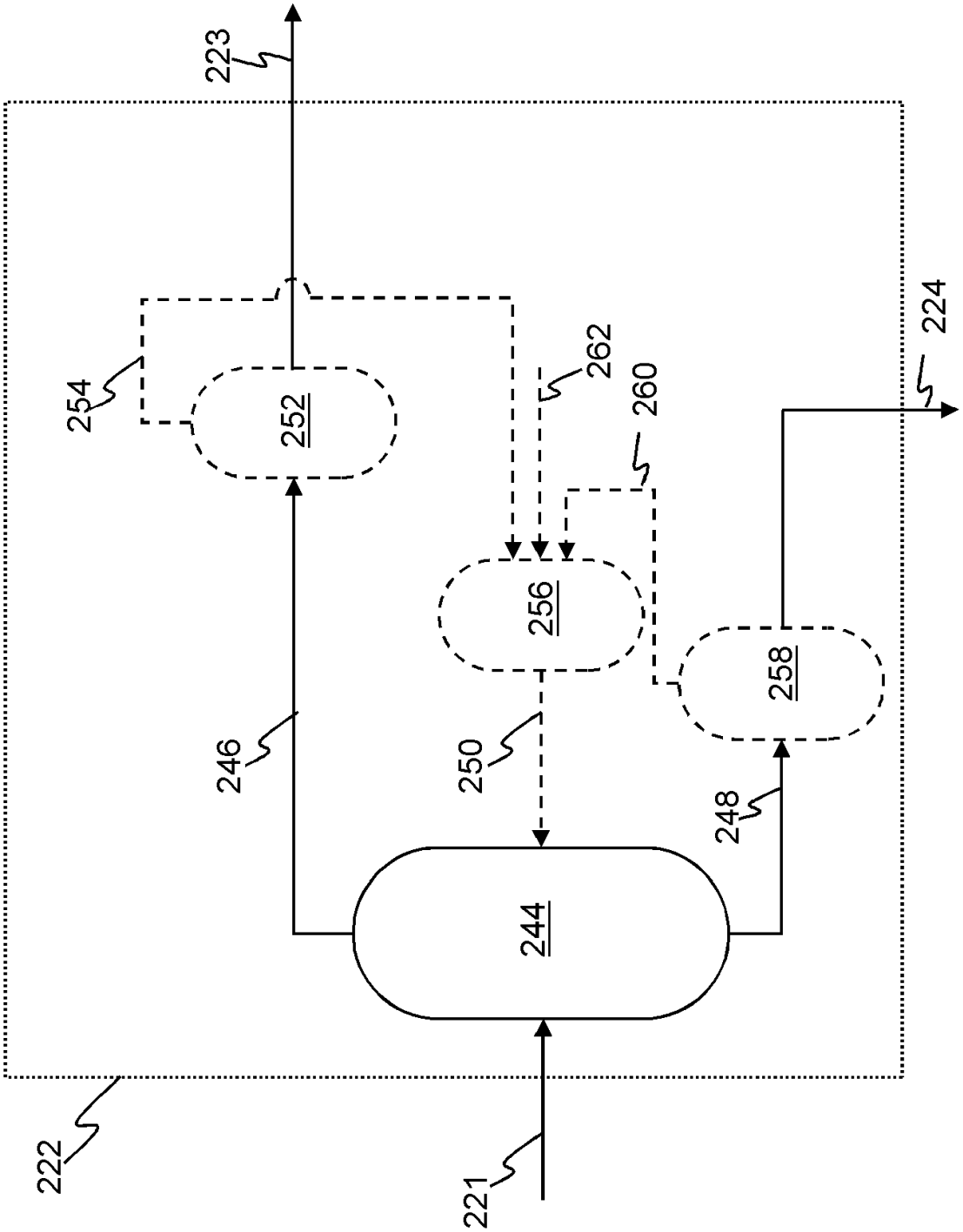

FIG. 4

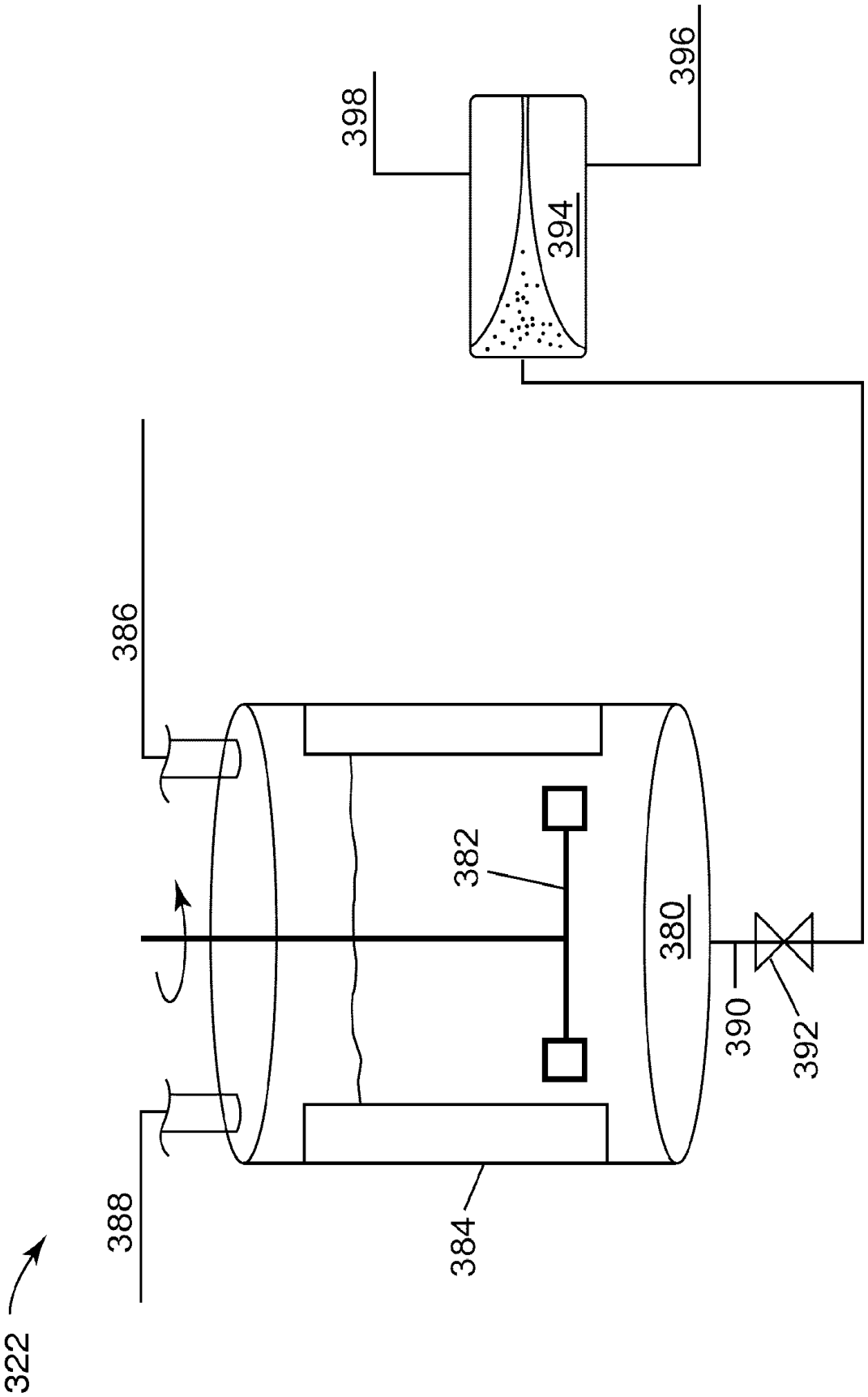

FIG. 5

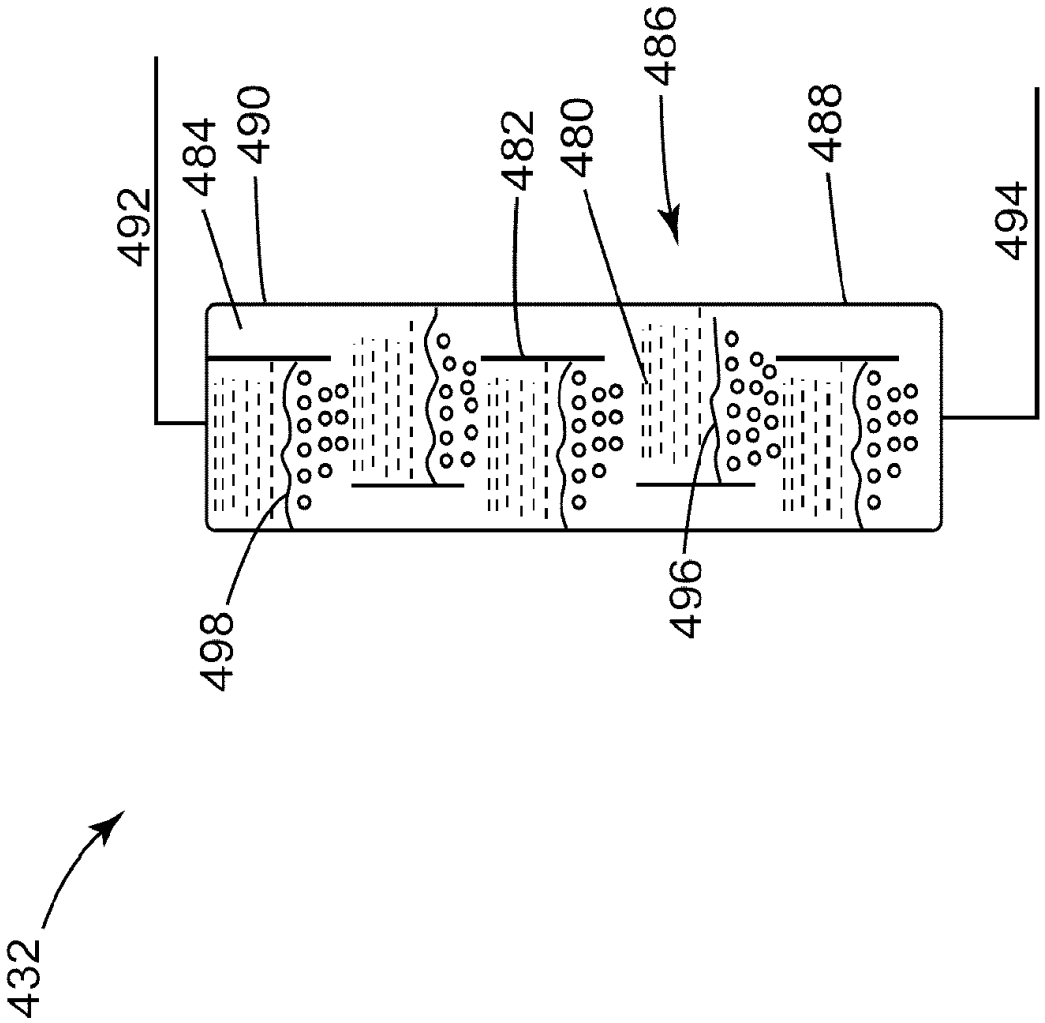

FIG. 6

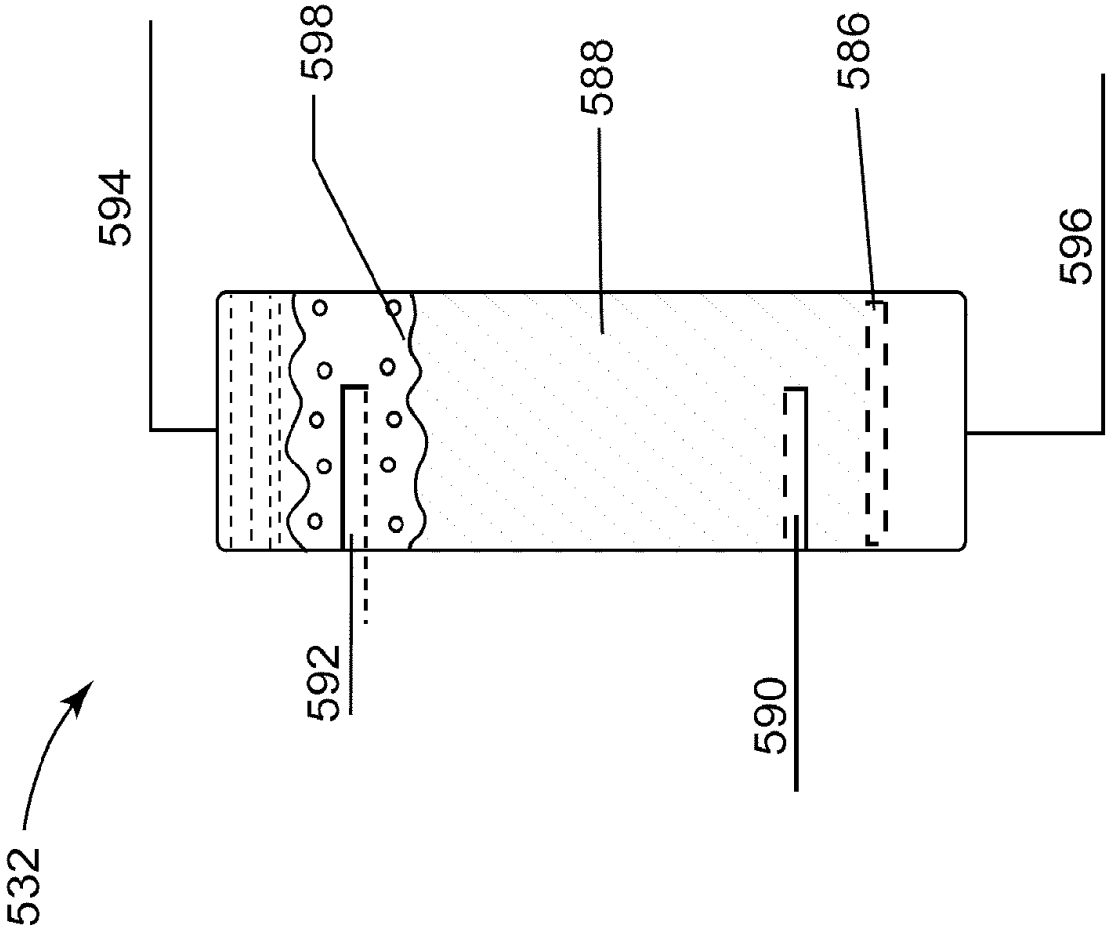

FIG. 7

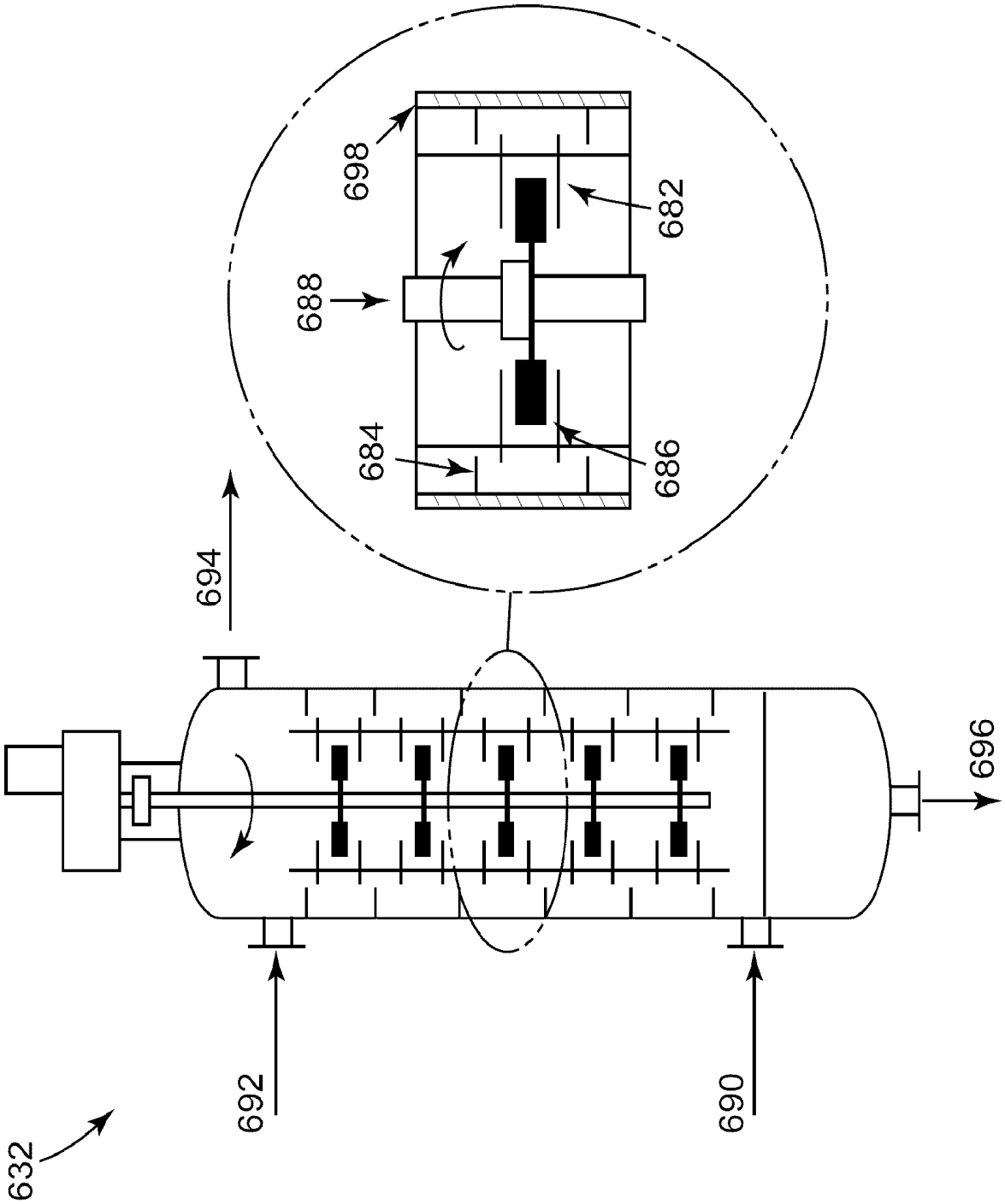

FIG. 8

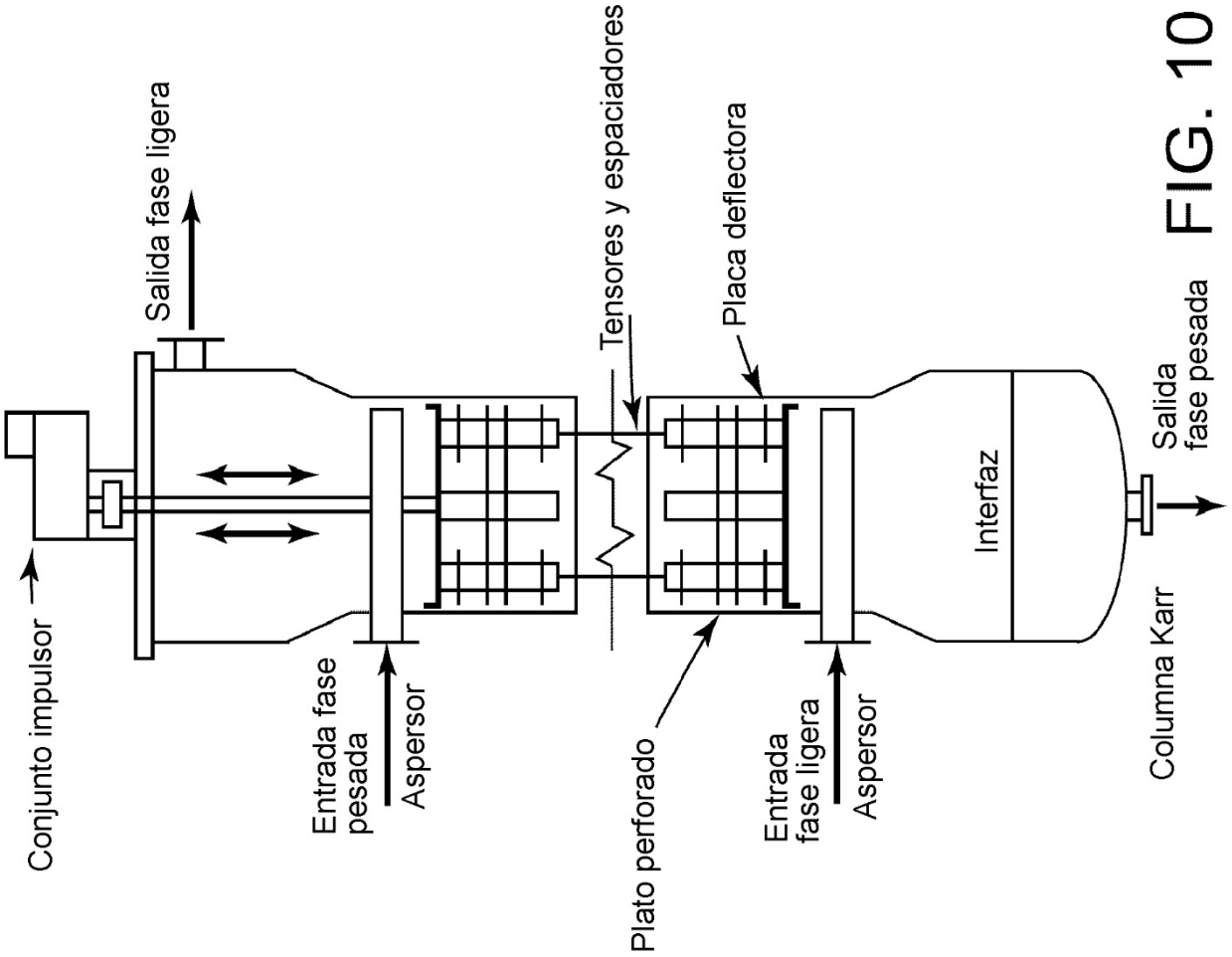
Salida fase ligera
Tensores y espaciadores
Placa deflectora
Salida fase pesada
Interfaz
Conjunto impulsor
Entrada fase pesada
Aspersor
Plato perforado
Entrada fase ligera
Aspersor
Columna Karr

FIG. 10

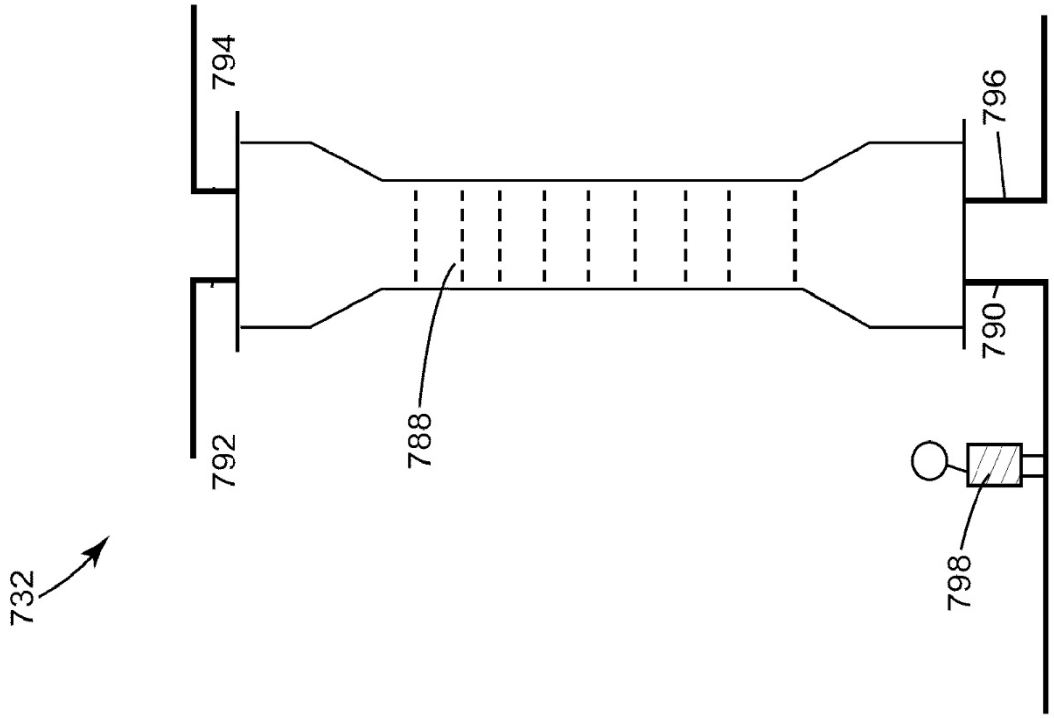
732
792
794
788
790
796
798

FIG. 9