

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 285**

51 Int. Cl.:

C10G 45/04 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 67/02 (2006.01)
C10G 69/02 (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2000 E 08168593 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2031042**

54 Título: **Tratamiento térmico para eliminación de mercaptanos de la nafta**

30 Prioridad:

22.12.1999 US 470267
10.10.2000 US 685709

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2018

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:

COOK, BRUCE;
ERNEST, RICHARD;
DEMMIN, RICHARD y
GREELEY, JOHN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 655 285 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

Tratamiento térmico para eliminación de mercaptanos de la nafta.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento de hidrodesulfuración de la nafta, en donde la nafta caliente que sale del reactor de desulfuración contiene mercaptanos, la mayoría de los cuales se eliminan sin pérdida de olefina, por tratamiento térmico de la nafta caliente. La nafta desulfurada se puede enfriar y condensar en un líquido, separar el H₂S gaseoso, separar los componentes volátiles y enviar a una reserva de mogas.

Antecedentes de la invención

10 Las especificaciones de la gasolina para motor ("mogas") son cada vez más estrictas, en particular con respecto al contenido de azufre. Se espera que las futuras regulaciones requieran que el mogas no contenga más de aproximadamente 150 ppm en peso de azufre, tan bajo como 30 ppm en peso o menos. Dichas especificaciones para el azufre pueden requerir la producción de bases de mezclas de bajo contenido de azufre para la reserva de mogas. Las fuentes principales de azufre en la reserva de mogas son las bases de mezclas derivadas del craqueo catalítico fluidizado ("FCC") de aceite pesado, gasóleo, y similares, para formar naftas que tienen un contenido de
15 azufre en el intervalo de 1000-7000 ppm en peso, dependiendo de la calidad del petróleo y la operación de FCC. La hidrodesulfuración en lecho fijo convencional puede reducir el nivel de azufre de las naftas del FCC a niveles muy bajos, pero las duras condiciones de temperatura, presión y velocidad del gas de tratamiento dan como resultado una pérdida significativa del número de octanos, debido a la extensa pérdida de olefinas por saturación. Se han desarrollado procedimientos de hidrodesulfuración selectivos y duros para evitar la saturación masiva de olefinas y
20 pérdida de octanos. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.149.965; 4.243.519; 5.423.975; 5.525.211 y 5.906.730. Sin embargo, en estos y en otros procedimientos, en el reactor de hidrodesulfuración el H₂S liberado reacciona con las olefinas retenidas, para formar compuestos de azufre mercaptanos. Dependiendo de la cantidad de azufre y olefinas en la alimentación de nafta, la concentración de estos mercaptanos producto de la reacción de reversión, típicamente superan las especificaciones de combustibles para el
25 azufre de mercaptanos y, en algunos casos, el azufre total.

La patente de EE.UU. 3.732.155 describe un procedimiento para la desulfuración de alimentaciones de hidrocarburos que contienen azufre, que comprende una etapa inicial en donde la alimentación se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación-deshidrogenación resistente al azufre e hidrógeno, separación de hidrógeno,
30 extremos ligeros y sulfuro de hidrógeno del producto parcialmente desulfurado, y una etapa posterior en donde dicho producto se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación-deshidrogenación resistente al azufre, en ausencia de hidrógeno añadido.

Por ejemplo, durante la hidrodesulfuración de la nafta, la alimentación bruta reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración, en condiciones de temperatura y presión elevadas. Esto convierte el azufre en los compuestos orgánicos que llevan azufre en la alimentación en H₂S y forma una mezcla de alimentación desulfurada caliente y H₂S. Sin embargo, durante la hidrodesulfuración, el H₂S formado reacciona con olefinas en la alimentación para formar mercaptanos, independientemente de si la alimentación que se está desulfurando contiene o no mercaptanos. Estos mercaptanos formados como una consecuencia de la desulfuración se denominan mercaptanos de reversión.
35

En general, se ha encontrado que los mercaptanos presentes en el producto hidrodesulfurado tienen un número de carbonos mayor que los encontrados en la alimentación. Estos mercaptanos de reversión formados en el reactor, y que están presentes en el producto desulfurado, típicamente comprenden mercaptanos C₄₊. Otros han propuesto reducir los mercaptanos y/o el azufre total de la nafta hidrodesulfurada por medios tales como 1) pretratamiento de la alimentación para saturar diolefinas, 2) refinado extractivo del producto hidrotratado, y 3) refinado del producto con un oxidante, base alcalina y catalizador. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos convierte mercaptanos.
40

45 Por lo tanto, sería deseable convertir los mercaptanos, en particular los mercaptanos de reversión, en H₂S y olefinas con el fin de proporcionar una nafta más desulfurada sin una pérdida indeseable del número de octanos de la nafta.

Resumen de la invención

La invención, de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas, se refiere a un procedimiento de desulfuración de la nafta, que comprende:

50 (a) hidrodesulfuración de una nafta, conteniendo la nafta olefinas y azufre en forma de compuestos orgánicos de azufre, para formar un efluente de hidrodesulfuración a una temperatura inicial, comprendiendo el efluente una mezcla caliente de nafta reducida en azufre, H₂S y mercaptanos; y después

(b) calentar al menos una parte del efluente de hidrodesulfuración hasta una temperatura final al menos 25°C mayor que la temperatura final, a una presión total sustancialmente constante para destruir al menos una parte de los mercaptanos para formar más H₂S y una nafta tratada más reducida en azufre.
55

En una realización preferida, la invención comprende además separar el H₂S de la nafta tratada.

En una realización, al menos una parte, y más preferiblemente sustancialmente todo el efluente de hidrodesulfuración está en la fase de vapor. En otras palabras, la temperatura de la etapa de hidrodesulfuración se controla de modo que esté por encima del punto de rocío en el reactor de hidrodesulfuración.

- 5 Este procedimiento es particularmente útil con alimentaciones de naftas con alto contenido en olefinas y azufre, en particular con naftas útiles para gasolina, en las que la retención de olefinas es importante para el valioso octanaje.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1A es un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de desulfuración de la nafta que implica la rápida despresurización del efluente de hidrodesulfuración.

- 10 La figura 1B es un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de desulfuración de la nafta de acuerdo con la invención, que implica el calentamiento del efluente de hidrodesulfuración.

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático de un procedimiento de desulfuración de la nafta convencional.

La figura 3 es una gráfica que ilustra los efectos de la adición de H₂S a una olefina, como función de la temperatura.

La figura 4 es una gráfica de descomposición de mercaptanos en función del tiempo bajo despresurización.

- 15 Descripción detallada

Se ha descubierto que además de la despresurización de un sistema de fase todo gas, la destrucción de mercaptanos se puede facilitar por un tratamiento térmico, mientras se mantiene la presión total del efluente de hidrodesulfuración sustancialmente constante. Sin querer estar limitados por ninguna teoría o modelo, se ha encontrado que la constante de equilibrio para la formación de mercaptanos en el efluente de hidrodesulfuración disminuye aproximadamente 40% con cada aumento de temperatura de aproximadamente 25°C. El aumento de la temperatura del efluente de hidrodesulfuración en aproximadamente 100°C, daría como resultado la disminución de la constante de equilibrio en aproximadamente 85%.

- 20 La alimentación de nafta que contiene azufre y olefinas preferiblemente se hidrodesulfura selectivamente para minimizar la pérdida de olefinas por saturación en el reactor de desulfuración.

- 25 Se prefiere un contenido de olefinas, después del calentamiento, no menor que el de la nafta desulfurada que sale del reactor.

Por lo tanto, los mercaptanos se eliminan y se conservan las olefinas valiosas para los octanos. La nafta desulfurada producida por calentamiento después se puede enfriar para condensar la nafta al estado líquido, con la nafta condensada entonces separada del H₂S gaseoso, depurada, y típicamente llevada a una reserva de mogas para la mezcla. Mediante el uso del calentamiento para eliminar los mercaptanos del efluente de hidrodesulfuración, la etapa de hidrodesulfuración se puede llevar a cabo en condiciones menos duras con el fin de preservar el contenido de olefinas de la nafta a la vez que se obtiene el mismo nivel global de hidrodesulfuración. Incluso en condiciones duras de hidrodesulfuración, la segunda etapa del procedimiento permite la recuperación de algunas de las olefinas destruidas por reversión de mercaptanos.

- 30 Los compuestos orgánicos de azufre en una alimentación de nafta típica que se va a desulfurar, comprenden compuestos de azufre mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), tiofenos y otros compuestos de azufre cíclicos, y compuestos aromáticos de un anillo y de anillos condensados. Los mercaptanos presentes en la alimentación de nafta tienen de uno a tres (C₁-C₃) átomos de carbono. Durante el procedimiento de hidrodesulfuración, los mercaptanos en la alimentación se eliminan por reacción con el hidrógeno y formación de H₂S y parafinas. Se cree que el H₂S producido en el reactor de hidrodesulfuración a partir de la eliminación de los compuestos orgánicos de azufre, reacciona con las olefinas para formar nuevos mercaptanos (es decir, mercaptanos de reversión).

- 35 Como se ha descrito, la nafta se usa como una alimentación a la etapa de hidrodesulfuración. Aunque se puede usar cualquier nafta, las alimentaciones de nafta típicas incluyen nafta de craqueo catalítico y de craqueo térmico. La nafta se puede obtener de una o más unidades de procesamiento del petróleo. Por ejemplo, se pueden obtener alimentaciones de nafta adecuadas a partir de una o más unidades de FCC, coquizadores, hornos de craqueo, y similares. Aunque la nafta puede ser una nafta de "intervalo completo", la nafta se puede separar antes de usar, p. ej., en un separador de nafta. Se pueden usar naftas separadas, tales como nafta de corte amplio, nafta catalítica ligera, nafta catalítica intermedia y nafta catalítica pesada. Las naftas craqueadas que tienen una concentración de olefinas y azufre apreciables tal como la nafta catalítica intermedia, serían alimentaciones particularmente útiles. Por consiguiente, en una realización, la alimentación de nafta es uno o más de nafta craqueada, que incluye fracciones de la misma con puntos de ebullición finales inferiores a 232°C (450°F), y que típicamente contienen 60% en volumen o menos de hidrocarburos olefínicos, con niveles de azufre tan altos como 3000 ppm en peso e incluso mayores (p. ej., 7000 ppm en peso). La alimentación de nafta, preferiblemente materia prima de nafta craqueada, en

general contiene no solo parafinas, naftenos y compuestos aromáticos, sino también compuestos insaturados tales como olefinas de cadena abierta y cíclicas, dienos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefínicas. El contenido de olefinas de una alimentación de nafta craqueada puede estar en un intervalo amplio de 5-60% en volumen, pero más típicamente de 10-40% en volumen. En la práctica de la invención se prefiere que el contenido de olefinas de la alimentación de nafta sea al menos 15% en volumen, y más preferiblemente al menos 25% en volumen. El contenido de azufre de la alimentación de nafta típicamente es menos de 1% en peso, y más típicamente está en el intervalo desde tan bajo como 0,05% en peso, hasta tanto como aproximadamente 0,7% en peso, basado en la composición total de la alimentación. Sin embargo, para una nafta catalítica craqueada y otras naftas con alto contenido de azufre, útiles como alimentaciones en el procedimiento de desulfuración selectiva de la invención, el contenido de azufre puede estar en un intervalo amplio de 0,1 a 0,7% en peso, más típicamente de aproximadamente 0,15% en peso a aproximadamente 0,7% en peso, siendo preferido 0,2-0,7% en peso e incluso 0,3-0,7% en peso. Aunque el contenido de nitrógeno de la alimentación en general estará en el intervalo de aproximadamente 5 ppm en peso a aproximadamente 500 ppm en peso, y más típicamente de aproximadamente 20 ppm en peso a aproximadamente 200 ppm en peso, el procedimiento preferido no es sensible a la presencia de nitrógeno en la alimentación.

Como una primera etapa en el procedimiento, la nafta se hidrodesulfura o se hidroprocesa de otra forma, de manera que se elimine el azufre. La hidrodesulfuración se denomina a veces hidrotrotamiento o hidrorrefino, y típicamente elimina el nitrógeno y otros heteroátomos, además del azufre. En una realización, se prefiere que la hidrodesulfuración sea selectiva principalmente para eliminar el azufre. Las condiciones de operación usadas para la hidrodesulfuración de la nafta pueden ser convencionales, e incluyen temperaturas, presiones totales y relaciones de gas de tratamiento en un intervalo amplio de aproximadamente 204,4°C (400°F) a aproximadamente 315,6°C (800°F), de aproximadamente 414 kPag (60 psig) a aproximadamente 13786 kPag (2000 psig), y de aproximadamente 36 m³/m³ (200 scf/b) a aproximadamente 890 m³/m³ (5000 scf/b). La velocidad espacial típicamente está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 LHSV, basado en el volumen de alimentación, por volumen de catalizador, por hora. Se ha encontrado que condiciones más limitadas que incluyen temperaturas relativamente más altas y presiones más bajas de aproximadamente 260-399°C (500-750°F) y 414-2068 kPag (60-300 psig), junto con una relación de gas de tratamiento de aproximadamente 360-712 m³/m³ (2000-4000 scf/b), son más selectivas para la eliminación del azufre en muchos casos. Temperaturas más altas y presiones más bajas mejoran la selectividad, favoreciendo la hidrodesulfuración con menos saturación de olefinas (es decir, pérdida de número de octanos).

Se pueden usar catalizadores de hidrodesulfuración ("HDS") convencionales. Los catalizadores de HDS convencionales incluyen los que comprenden al menos un componente catalítico de metal del grupo VIII tal como Co, Ni y Fe, solo o en combinación con un componente de al menos un metal seleccionado del grupo de metales VI, IA, IIA, IB y mezclas de los mismos, soportados sobre cualquier material adecuado de soporte de óxido metálico inorgánico de superficie específica alta tal como, pero no limitado a alúmina, sílice, óxido de titanio, óxido de magnesio, sílice-alúmina y similares. El componente de metal del grupo VIII típicamente comprenderá un componente de Co, Ni o Fe, más preferiblemente Co y/o Ni, y lo más preferiblemente Co; y al menos un componente catalítico de metal del grupo VI, preferiblemente Mo o W, y lo más preferiblemente Mo, compuesto con o soportado con un componente soporte de superficie específica alta, tal como alúmina. Todos los grupos de la tabla periódica a los que se hace referencia en la presente memoria se refieren a grupos que se encuentran en la Tabla periódica de los elementos de Sargent-Welch, registrada como propiedad literaria en 1968 por la Sargent-Welch Scientific Company. Algunos catalizadores usan uno o más componentes de zeolitas. También se usa un componente de metal noble Pd o Pt. Se ha encontrado que los catalizadores al menos parcialmente desactivados o incluso muy desactivados son más selectivos en la eliminación de azufre con menos pérdida de olefinas debido a la saturación. En la práctica de la invención, se prefiere que el catalizador de hidrodesulfuración comprenda un componente catalítico de metal no noble del grupo VIII de al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB sobre un soporte de catalizador adecuado. Los metales del grupo VIII preferidos incluyen Co y Ni, comprendiendo los metales preferidos del grupo VIB Mo y W. Se prefiere un material de soporte de óxido metálico inorgánico de superficie específica alta tal como, pero no limitado a alúmina, sílice, óxido de titanio, óxido de magnesio, sílice-alúmina y similares, siendo particularmente preferidos la alúmina, sílice y sílice-alúmina. Las concentraciones de metales típicamente son las que existen en los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales y pueden estar en el intervalo de aproximadamente 1-30% en peso del óxido de metal, y más típicamente de aproximadamente 10-25% en peso del óxido de los componentes de metal catalíticos, basado en el peso total del catalizador. Los catalizadores pueden estar presulfurados o ser sulfurados en el sitio, por métodos bien conocidos y convencionales.

En una realización, un catalizador de HDS con baja carga de metal que comprende CoO y MoO₃ sobre un soporte, en el que la relación atómica de Co/Mo está en el intervalo de 0,1 a 1,0, es particularmente preferido por su desulfuración profunda y alta selectividad para la eliminación del azufre. Por carga de metal baja se entiende que el catalizador contendrá como máximo 12, preferiblemente como máximo 10 y más preferiblemente como máximo 8% en peso de componentes metálicos del catalizador calculado en forma de sus óxidos, basado en el peso total del catalizador. Dichos catalizadores incluyen: (a) una concentración de MoO₃ de aproximadamente 1 a 10% en peso, preferiblemente de 2 a 8% en peso y más preferiblemente de 4 a 6% en peso del catalizador total; (b) una concentración de CoO de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 4% en peso y más preferiblemente de 1 a 3% en peso basado en el peso total del catalizador. El catalizador también tendrá (i) una relación atómica de Co/Mo de

0,1 a 1,0, preferiblemente de 0,20 a 0,80 y más preferiblemente de 0,25 a 0,72; (ii) un diámetro de poros mediano de 60 a 200 Å, preferiblemente de 75 a 175 Å y más preferiblemente de 80 a 150 Å; (iii) una concentración superficial de MoO₃ de 0,5 x 10⁻⁴ a 3 x 10⁻⁴ g. de MoO₃/m², preferiblemente de 0,75 x 10⁻⁴ a 2,4 x 10⁻⁴ y más preferiblemente de 1 x 10⁻⁴ a 2 x 10⁻⁴, y (iv) un diámetro del tamaño de partículas promedio menor de 2,0 mm, preferiblemente menor de 1,6 mm y más preferiblemente menor de 1,4 mm. Los catalizadores más preferidos tendrán un grado alto de superficie del borde del sulfuro metálico medido por el ensayo de quimisorción de oxígeno descrito en "Structure and Properties of Molybdenum Sulfide: Correlation of O₂ Chemisorption with Hydrodesulfurization Activity", S. J. Tauster, et al., *Journal of Catalysis*, 63, pág. 515-519 (1980), que se incorpora en la presente memoria por referencia. El ensayo de quimisorción de oxígeno implica mediciones de la superficie del borde hechas en las que se añade pulsos de oxígeno a una corriente de vehículo gaseoso y así atraviesa rápidamente el lecho catalítico. Por lo tanto, la superficie del borde del sulfuro metálico será de aproximadamente 761 a 2800, preferiblemente de 1000 a 2200, y más preferiblemente de 1200 a 2000 μmol de oxígeno/gramo de MoO₃, medido por quimisorción de oxígeno. La alúmina es un soporte preferido. Para los catalizadores con un grado alto de superficie de borde del sulfuro metálico, también se puede usar óxido de magnesio. El material o componente del soporte del catalizador preferiblemente contendrá menos de 1% en peso de contaminantes tales como Fe, sulfatos, sílice y diferentes óxidos metálicos, que pueden estar presentes durante la preparación del catalizador. Se prefiere que el catalizador esté exento de otros contaminantes. En una realización, el catalizador puede contener hasta 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 4% en peso y más preferiblemente de 1 a 3% en peso de un aditivo en el soporte, cuyo aditivo se selecciona del grupo que consiste en fósforo y metales u óxidos de metales del grupo IA (metales alcalinos).

El uno o más metales catalíticos se pueden incorporar depositados sobre el soporte por cualquier medio convencional adecuado, tal como por impregnación usando sales descomponibles por calor de metales del grupo VIB y VIII u otros métodos conocidos para los expertos en la técnica, tales como el intercambio iónico, siendo preferidos los métodos de impregnación. Las soluciones acuosas de impregnación adecuadas incluyen, pero no se limitan a nitrato, óxido amoniacal, formiato, acetato y similares. Se puede usar la impregnación de los componentes de hidrogenación del metal catalítico por humedad incipiente, impregnación a partir de medio acuoso u orgánico, composición. Se usa típicamente la impregnación por humedad incipiente, con o sin secado y calcinación después de cada impregnación. La calcinación en general se logra al aire a temperaturas de 260-649 °C (500-1200°F), siendo preferidas las temperaturas de 427-593°C (800-1100°F).

Después de la etapa de hidrodeshulfuración, al menos una parte del efluente de hidrodeshulfuración se procesa más en una segunda etapa para eliminar los mercaptanos, en especial los mercaptanos de reversión. Como se ha descrito, la segunda etapa implica calentar el efluente de hidrodeshulfuración a una presión sustancialmente constante. En una realización, el procedimiento es un procedimiento integrado en donde al menos una parte del efluente de hidrodeshulfuración se lleva directamente desde la primera etapa en la fase de vapor a la segunda etapa, y en donde al menos una parte del calor producido en la reacción exotérmica de HDS de la primera etapa se usa en la segunda etapa.

Si el mercaptano se representa como "RSH", entonces la velocidad de la reacción de reversión de mercaptanos a temperatura constante, olefina + H₂S → RSH, es igual a $k_1 P_{olefina} P_{H_2S}$, donde k_1 es una constante de velocidad de segundo orden, y $P_{olefina}$ y P_{H_2S} son las presiones parciales de la olefina y el H₂S, respectivamente. La velocidad de destrucción de mercaptanos, es decir, RSH → olefina + H₂S, es igual a $k_{-1} P_{RSH}$ donde k_{-1} es una constante de velocidad de primer orden y P_{RSH} es la presión parcial de RSH. En el equilibrio, la velocidad de reversión del mercaptano es igual a la velocidad de destrucción del mercaptano o $k_1 P_{olefina} P_{H_2S} = k_{-1} P_{RSH}$. La constante de equilibrio K_{eq} es por lo tanto k_1/k_{-1} que es igual a $P_{RSH}/P_{olefina} P_{H_2S}$.

Cuando se calienta el efluente de hidrodeshulfuración para convertir los mercaptanos, se calienta una corriente de nafta en fase gaseosa corriente abajo de un proceso de hidrodeshulfuración catalítico, en el que se producen los mercaptanos de forma inherente debido a la reacción del H₂S formado en el reactor con las olefinas presente en la alimentación de nafta. Como se ha descrito, la constante de equilibrio para la formación de mercaptanos en el efluente de hidrodeshulfuración disminuye aproximadamente 40% con cada aumento de temperatura de aproximadamente 25°C. El aumento de la temperatura del efluente de hidrodeshulfuración en aproximadamente 100°C daría como resultado la disminución de la constante de equilibrio en aproximadamente 85%. El efluente de hidrodeshulfuración del reactor de HDS se puede calentar con un horno corriente abajo del reactor de hidrodeshulfuración. El efluente hidrodeshulfurado ahora caliente se lleva entonces a un recipiente de reactor adiabático, que puede contener un catalizador. Sin querer estar limitados, se cree que la velocidad de equilibrio K_{eq} disminuye con el aumento de la temperatura incluso aunque k_1 y k_{-1} aumenten con la temperatura. Por consiguiente, el aumento de temperatura aumentaría la destrucción de especies de RSH. Esta disminución en la constante de la velocidad de equilibrio es apoyada por una evaluación del cambio en la función de Gibbs durante el calentamiento. El cambio en la función de Gibbs ("ΔG") está relacionado con la temperatura, entropía y entalpía de la reacción por la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. La dependencia de la temperatura de la K_{eq} se puede evaluar relacionando esta expresión con la ecuación de la K_{eq} en términos de ΔG , $\Delta G = -RT \ln(K_{eq})$ para dar $\ln(K_{eq}) = -(\Delta H - T\Delta S)/RT$ o $-(H/RT) + (S/R)$. Esta es la conocida relación de van't Hoff para la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. La relación inversa del calentamiento en K_{eq} ahora es evidente desde el punto de vista de la influencia de la naturaleza exotérmica de la reacción en el primer término y el efecto de adición de calor en el segundo.

El efluente debe tener suficiente tiempo en el recipiente para alcanzar el equilibrio termodinámico después del calentamiento. El tiempo de permanencia puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 10 minutos, usándose los tiempos más largos para los cambios de temperatura mayores. En una realización preferida, el efluente se calienta a una temperatura final entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 100°C cuando fluye por el recipiente de reacción con una velocidad espacial en el recipiente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 LHSV, basado en el volumen del efluente, por volumen del recipiente, por hora.

Las figuras 1-A y 1-B ilustran el uso de la despresurización y calentamiento, respectivamente. En relación con la figura 1-A, un diagrama de flujo esquemático de una unidad de proceso de desulfuración de nafta 10 comprende un reactor de hidrodesulfuración 12, un recipiente de despresurización 14, un separador 16, un recipiente de lavado de aminas 18 y un extractor 20. También se muestra un intercambiador de calor 22 y un compresor 24. Con el propósito de ilustrar, una alimentación de nafta intermedia que contiene olefinas y azufre vaporizado, que contiene 2000 ppm en peso de azufre total y 30% en volumen de olefinas, se pasa desde una unidad de craqueo catalítico (no se muestra) en la parte superior del reactor 12, por las tuberías 26 y 28. Dicha nafta catalítica intermedia se puede obtener, por ejemplo, de un separador de nafta, y tiene un punto de ebullición inferior típico que estará en el intervalo de aproximadamente 49°C (120°F) a aproximadamente 71°C (160°F) y un punto de ebullición superior típico en el intervalo de aproximadamente 116°C (240°F) a aproximadamente 177°C (350°F). La nafta se puede precalentar antes de la hidrodesulfuración, por ejemplo, en un horno o un intercambiador de calor. Cuando se usa, el intercambiador de calor puede usar otras especies separadas en el separador tales como nafta catalítica ligera, para calentar la nafta catalítica intermedia. Al mismo tiempo, también se pasa hidrógeno de nueva a aportación o un gas de tratamiento de hidrógeno, junto con hidrógeno sin reaccionar reciclado y recuperado sustancialmente exento de azufre, a la parte superior del reactor, por la tubería 30. El reactor 12 contiene uno o más lechos fijos 34 de catalizador de desulfuración. El uno o más lechos pueden contener o no más de un catalizador de desulfuración. La temperatura, presión total y la velocidad espacial y relaciones de gases de tratamiento en el reactor son 274-343°C (525-650°F), 1379-2068 kPag (200-300 psig), 2-8 LHSV y 178-356 m³/m³ (1000-2000 scf/b), respectivamente. La presión parcial de hidrógeno en la salida del reactor típicamente está en el intervalo de aproximadamente 689 kPag (100 psig) a aproximadamente 1379 kPag (200 psig). El catalizador comprende Co y Mo sobre alúmina, con una carga de metal catalítico baja de un total como máximo de 12% en peso, para la pérdida reducida de olefinas por la saturación, mientras que se mantienen niveles altos de desulfuración total. Sin embargo, la invención no se pretende que esté limitada por el uso de catalizadores de hidrodesulfuración con carga de metales baja. El hidrógeno reacciona con los compuestos de azufre en presencia del catalizador de hidrodesulfuración, para desulfurar la nafta eliminando el azufre como H₂S. El efluente de desulfuración que sale del reactor de HDS es una mezcla, preferiblemente una mezcla gaseosa, que comprende una nafta con contenido reducido de azufre y que contiene mercaptanos, hidrógeno sin reaccionar y H₂S. La nafta en el efluente preferiblemente contiene un nivel de equilibrio de 420 ppm en peso de azufre total y 85 ppm en peso de azufre en mercaptanos. La pérdida de olefinas está representada por una reducción de 18% en el índice de bromo de la nafta.

El procesamiento adicional del efluente de hidrodesulfuración en la segunda etapa para eliminar los mercaptanos puede proceder, como se ha descrito, por al menos uno de (i) una rápida despresurización del efluente de hidrodesulfuración, y (ii) un calentamiento del mismo. Cuando se usa la despresurización rápida, al menos una parte del efluente de hidrodesulfuración, a la temperatura y presión en el extremo corriente abajo del reactor de HDS pasa del extremo corriente abajo (es decir, el fondo) del reactor de HDS al recipiente de despresurización 14, por la tubería 36. En el recipiente de despresurización, la presión de la mezcla se reduce a un nivel de aproximadamente 10% de la presión del extremo de salida en el reactor de hidrodesulfuración. Por ejemplo, si la presión en el extremo de salida del reactor de hidrodesulfuración es 2068 kPag (300 psig), la mezcla se despresuriza a aproximadamente 207 kPag (30 psig) en el recipiente 14. El tiempo de permanencia del vapor a 207 kPag (30 psig) en el recipiente de despresurización es aproximadamente 1 segundo y la mezcla de gas que sale del fondo del recipiente, por la tubería 38, ahora tiene un contenido de azufre de mercaptanos de aproximadamente 8,5, para una reducción de diez veces en el azufre de mercaptanos. El tiempo de permanencia requerido en el recipiente de despresurización depende de si se usa un catalizador en el recipiente y del periodo de tiempo que requiere el sistema para equilibrarse termodinámicamente a la presión inferior. En general, el tiempo de permanencia debe mantenerse entre aproximadamente 0,5 segundos y varios minutos, requiriendo la mayor despresurización tiempos de permanencia más largos. Cuando se usa un segundo catalizador, el tiempo de permanencia debería ser de unos segundos o menos, mientras que si no se usa un catalizador se requieren tiempos de permanencia más prolongados. Se pueden usar medios reducción de presión convencionales tales como un regulador de contrapresión o válvula de Joule, para proporcionar la reducción de presión.

El efluente hidrotratado fluirá de forma continua desde una región de alta presión a una región de baja presión. Para diferenciales de presión total en el intervalo de aproximadamente 689 (100) a aproximadamente 689 kPag (300 psig), el tiempo de permanencia se puede calcular directamente para una velocidad espacial en el recipiente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 LHSV, donde la LHSV en el recipiente se basa en el volumen de efluente, por volumen de recipiente, por hora.

La figura 1-B ilustra un diagrama de flujo esquemático similar que se puede usar cuando se usa el calentamiento del efluente de hidrodesulfuración de acuerdo con la invención, para la eliminación de mercaptanos. Debe indicarse que la etapa de hidrodesulfuración se puede llevar a cabo en condiciones similares o incluso idénticas a las de la

eliminación de mercaptanos por despresurización, calentamiento, o alguna combinación de los mismos. Para el calentamiento, y en relación ahora a la figura 1-B, al menos una parte del efluente de hidrodesulfuración a la temperatura y la presión en el extremo corriente abajo del reactor de HDS 12, pasa del fondo del reactor al horno 21 por la tubería 36. En el horno 21 el efluente se calienta a al menos 25°C, más preferiblemente al menos 50°C y lo más preferiblemente al menos 100°C por encima de la temperatura de salida del reactor 12. La mezcla caliente después se envía al reactor de descomposición de mercaptanos a alta temperatura 14, por la tubería 37. A la temperatura de 100°C mayor, el contenido de mercaptanos de la mezcla se reducirá aproximadamente al 85%. La mezcla de mercaptanos reducida sale por la tubería 38 y después se enfría en el intercambiador de calor 22, que enfría la mezcla a 38°C, condensando así la nafta a líquido y previniendo que se vuelvan a formar mercaptanos. En una realización adicional de esta invención, la eliminación del calor de la corriente de salida se puede usar para calentar las alimentaciones al reactor 12 o reactor 14.

En una realización preferida, se puede usar en el procedimiento gas de tratamiento de hidrógeno adicional, por ejemplo, añadiendo gas de tratamiento a la alimentación al reactor de HDS principal 12 o en la mezcla de salida del reactor 12 antes del horno 21. Este gas de tratamiento adicional dará como resultado menores presiones parciales de mercaptano, sulfuro de hidrógeno y olefina y por lo tanto mayor descomposición.

En referencia ahora a la figura 1A o 1B, el efluente tratado sale del extremo corriente abajo del reactor 60, pasa por un intercambiador de calor 22, que lo enfría a una temperatura de 38°C (100°F), condensando así la nafta a líquido y previniendo que se vuelvan a formar mercaptanos. La mezcla de la nafta líquida, hidrógeno sin reaccionar, vapores de hidrocarburos ligeros (p. ej., $\sim C_4$) producidos en el reactor 12, y H_2S pasa, por la tubería 40, al recipiente separador 16, que en esta realización es un separador de tambor simple. En el separador, la nafta líquida se separa de los gases y vapores, se extrae del separador por la tubería 42 y pasa a la parte superior del extractor 20. Se pasa por el fondo del extractor un gas de extracción de metano, por la tubería 44, y extrae cualquier H_2S disuelto de la nafta desulfurada. La nafta líquida depurada, limpia se puede sacar del fondo del extractor por la tubería 46 y se puede sacar del proceso, por ejemplo, para el almacenamiento, procesado posterior y a una reserva de mezcla de mogas. El gas de extracción de metano que contiene el H_2S se separa por la parte superior del extractor por la tubería 47. El gas separado y el efluente de vapor que contiene el H_2S e hidrógeno sin reaccionar, se saca del separador por la tubería 48, y pasa a un lavador 18, en el que una solución acuosa de amina, que entra a la parte superior por la tubería 50, elimina el H_2S del hidrógeno sin reaccionar y los vapores que quedan. La solución de amina cargada de H_2S sale del fondo del lavador por la tubería 52 y se puede enviar, p. ej., a una planta de Claus para la eliminación del azufre y recuperación de la amina. El gas desulfurado y rico en hidrógeno, lavado, se puede sacar de la parte superior del lavador y reciclar de nuevo al reactor 12 por la tubería 54, compresor 24, y tuberías 30 y 28.

En otra realización, una realización preferida usada en relación con el tratamiento del efluente a alta temperatura, el recipiente a alta temperatura tendrá un lecho de catalizador 60, que contiene un material que cataliza la reversión de mercaptanos a H_2S y olefinas. Esto reduce sustancialmente el tiempo de permanencia de la nafta en el recipiente despresurizador, permitiendo así el uso de un recipiente más pequeño. Los materiales catalíticos adecuados para este procedimiento incluyen óxidos de metales refractarios resistentes al azufre y al hidrógeno a altas temperaturas y que tengan poca o no tengan actividad de hidrogenación. Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de estos materiales incluyen materiales neutros y alcalinos tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina tanto cristalina como amorfa, fosfatos de aluminio, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinos, óxido de magnesio soportado sobre alúmina, faujasita en la que se ha llevado a cabo intercambio iónico con sodio para separar la acidez y fosfato de aluminio tratado con ion amonio.

A modo de simple contraste con el procedimiento de la invención, la figura 2 es un diagrama de flujo esquemático de una unidad de proceso de desulfuración de nafta convencional 100. Por conveniencia, los recipientes y las tuberías comunes con ambas figuras y que realizan la misma función, tienen los mismos números. En relación con la figura 2, el esquema del procedimiento es el mismo, excepto por la ausencia del recipiente de despresurización 14 y la tubería 38. La nafta que sale del recipiente del reactor de despresurización 12 tiene, por lo tanto, las mismas propiedades como en la parte del procedimiento de la invención mostrado en la figura 1A. Sin embargo, los niveles de azufre total, azufre de mercaptanos y olefina en la nafta que va a la reserva de mogas por la tubería 46, siguen siendo los mismos que los de la tubería 36. Estos son 420 ppm en peso de azufre total y 85 ppm en peso de azufre de mercaptanos. La pérdida de olefinas es la misma para ambos casos.

La invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

En este experimento, se examinó la velocidad de la reacción catalizada por alúmina y térmica del H_2S y 2-penteno en un microrreactor de fase gaseosa de flujo descendente, de lecho fijo, equipado con un cromatógrafo de gases (GC) HP 6890 en línea equipado con un detector de ionización de llama (FID) y un detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) Sievers. Para la reacción térmica no catalizada, el reactor se cargó con aproximadamente 33 cc de perlas Coors de superficie específica baja, que son esencialmente inertes con respecto a la reacción. Para la

reacción catalizada por alúmina, 2 cc de perlas Coors se sustituyeron por 2 cc de γ -alúmina (Ketjen). Los resultados para ambas reacciones se muestran en la figura 3. Estos resultados muestran que la gamma-alúmina simple, un soporte ampliamente usado y conocido para los catalizadores de hidrodesulfuración, es un catalizador eficaz para producir mezclas esencialmente en equilibrio y H_2S y mercaptanos a temperaturas por encima de aproximadamente 249°C (480°F). En cambio, la reacción no catalizada de H_2S y olefinas avanza a velocidades significativamente más lentas. Estos resultados demuestran que sustancialmente toda la reversión de los mercaptanos formados en la hidrodesulfuración de la nafta, se produce en el propio reactor de hidrodesulfuración y no corriente abajo del reactor.

Ejemplo 2 (no según la invención)

El mismo microrreactor usado en el ejemplo 1 también se usó en este experimento. En este experimento, se hicieron reaccionar 2-metil-2-buteno (152 kPa (22 psi)) y H_2S (12 kPa (1,75 psi)) en presencia de γ -alúmina a 224°C (435°F), 1482 kPa (215 psia), y 20 LHSV. Esto es adecuado para producir niveles en equilibrio de 2-metil-2-butenotiol fuera del reactor. El efluente del reactor se despresurizó a 103-138 kPa (15-20 psia) en una tubería de transferencia caliente (nominalmente 170°C (338°F)), en la que se pasó al GC para el análisis. La adición de nitrógeno al efluente vapor del reactor permitía el ajuste del tiempo de permanencia del efluente en la tubería de transferencia. Por lo tanto, aumentando el flujo de nitrógeno en el vapor disminuía el tiempo de permanencia y viceversa. La figura 4, es una gráfica de la cantidad de mercaptano en el GC en función del tiempo de permanencia relativo del efluente de vapor del reactor en la tubería de transferencia. Las 1100 ppm en peso de azufre es el contenido de azufre de mercaptanos de la nafta cuando sale del reactor antes de la despresurización. Estos datos demuestran la eficacia de la despresurización para reducir el contenido de azufre de mercaptanos de la nafta.

Ejemplo 3

Se examinó una serie de materiales catalíticos según su capacidad para descomponer mercaptanos en la olefina original y sulfuro de hidrógeno. Estos materiales incluían γ -alúmina, perlas Coors, LZY-52 (NaY), Cl/ γ -alúmina, NH_3 - $AlPO_4$ y MgO/Al_2O_3 . La γ -alúmina era γ -alúmina comercial que tiene una superficie específica de aproximadamente 170 m^2/g . El Cl al 1,2% en peso sobre alúmina se preparó por impregnación de la alúmina con cloruro amónico seguido de calcinación a alta temperatura. El LZY-52 era una Y-faujasita tratada por intercambio iónico de sodio disponible en el mercado, mientras que el MgO/Al_2O_3 se preparó por calcinación de hidrotalcita de magnesio y aluminio a 500°C. Se evaluó un fosfato de aluminio precipitado, junto con un fosfato de aluminio previamente tratado con amoníaco a 800°C (NH_3 - $AlPO_4$). Se preparó óxido de sodio sobre alúmina (Na - Al_2O_3 al 3% en peso) por impregnación de alúmina con nitrato sódico, seguido de calcinación a 400°C.

Se determinó la actividad catalítica para la destrucción de 2000 ppm en peso de azufre de mercaptanos en forma de 1-heptanotiol. El 1-heptanotiol se disolvió en una solución de m-xileno al 67% en peso y 1-octeno al 33% en peso. Además, se determinó la actividad catalítica para la destrucción de 500 ppm en peso de azufre en forma de benzotiofeno como un patrón de referencia, para comparación. Los ensayos se llevaron a cabo en un microrreactor de flujo ascendente, de fase todo vapor a 200 y 300°C. Para todos los ensayos, la presión en el reactor se mantuvo a 345 kPag (50 psig), la relación de gas de tratamiento de hidrógeno (100% H_2) era 890 m^3/m^3 (5000 scf/b), y la velocidad espacial por hora del líquido era 1. El efluente del reactor se enfrió para condensar a líquido, productos de reacción que eran líquidos en condiciones estándar de temperatura y presión ambiente. Estos productos se analizaron usando cromatografía de gases capilar de alta resolución, usando tanto detección por ionización de llama como detección de luminiscencia de azufre (FID). Los resultados a 200°C se muestran en la tabla 1, mientras que los de 300°C se muestran en la tabla 2. El porcentaje de conversión de C_7 -HS se refiere al porcentaje en moles de destrucción de 1-heptanotiol y refleja la actividad del catalizador para la destrucción de nuevo del mercaptano a H_2S .

El porcentaje de selectividad a H_2S , octilmercaptano (C_8SH), y sulfuro de heptilo y octilo (C_7 -S- C_8) refleja el % en moles del azufre del heptanotiol que, respectivamente, (i) se convierte en H_2S , (ii) se transfiere a octeno de alimentación para formar octilmercaptano, o (iii) añade octenos a la alimentación para formar sulfuro de heptilo y octilo. La reacción deseada es la formación de H_2S . Como muestran los datos en estas dos tablas, los materiales que se considera que son neutros o básicos proporcionan rendimiento superior, como refleja con más detalle la destrucción de azufre orgánico total en H_2S . La saturación de olefinas no detectable, determinada por FID, era detectable por encima de cualquiera de los catalizadores.

Tabla 1

Catalizador	% Conversión de C_7 -SH	% Selectividad de H_2S	C_8SH	C_7 -S- C_8
Térmico (perlas Coors)	10 ± 3	63 ± 4	-	37 ± 4
LZY-52 (NaY)	13 ± 4	48 ± 1	-	52 ± 1
Cl/ γ - Al_2O_3 1,2% en peso	15 ± 4	21 ± 3	11 ± 1	68 ± 3
NaH_3 - $AlPO_4$	30 ± 4	84 ± 4	-	16 ± 4
γ - Al_2O_3	74 ± 1	55 ± 3	19 ± 1	26 ± 3
MgO - Al_2O_3	74 ± 1	74 ± 9	4 ± 1	22 ± 9

Tabla 2

Catalizador	% Conversión de C ₇ -SH	% Selectividad de H ₂ S	C ₈ SH	C ₇ -S-C ₈
Térmico (perlas Coors)	43 ± 4	90 ± 1	1	9 ± 1
AlPO ₄	48	95	5	-
LZY-52 (NaY)	67 ± 4	100 ± 1	-	-
NaOy- Al ₂ O ₃ 3,8% en peso	68 ± 4	99 ± 1	1	1
NH ₃ -AlPO ₄	80 ± 1	98 ± 1	2 ± 1	-
MgO-Al ₂ O ₃	89 ± 5	83 ± 6	42 ± 1	15 ± 6

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de desulfuración de nafta, que comprende:
 - (a) hidrodesulfuración de una nafta, conteniendo la nafta olefinas y azufre en forma de compuestos orgánicos de azufre, para formar un efluente de hidrodesulfuración a una temperatura inicial, comprendiendo el efluente una mezcla caliente de nafta reducida en azufre, H₂S y mercaptanos; y
 - después
 - (b) calentar al menos una parte del efluente de hidrodesulfuración a una temperatura final al menos 25°C mayor que la temperatura inicial y a una presión total sustancialmente constante para destruir al menos una parte de los mercaptanos para formar más H₂S y una nafta tratada más reducida en azufre.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende separar el H₂S de la nafta tratada.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en donde la hidrodesulfuración se lleva a cabo en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrodesulfuración en condiciones catalíticas de hidrodesulfuración, en donde el catalizador de hidrodesulfuración comprende al menos un componente catalítico de metal del grupo VIII y un componente de soporte, y en donde dicha nafta de alimentación contiene al menos 0,1% en peso de azufre.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en donde el componente catalítico de metal contiene al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VI.
5. Un procedimiento según la reivindicación 3, en donde dicho catalizador de hidrodesulfuración comprende componentes catalíticos metálicos de Co y Mo y en donde dicha alimentación de nafta contiene de 0,1 a 0,7% en peso de azufre en forma de compuestos orgánicos de azufre, y de 5 a 60% en volumen de olefinas.
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el tiempo de calentamiento está en el intervalo de 0,5 segundos a 10 minutos.
7. Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde la cantidad total de dichos componentes catalíticos metálicos de Co y Mo, calculada como CoO y MoO₃ no es mayor de 12% en peso del peso total de dicho catalizador.
8. El procedimiento de la reivindicación 3, que además comprende llevar a cabo el calentamiento en presencia de un segundo catalizador en una cantidad eficaz para catalizar la descomposición de dichos mercaptanos en H₂S.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde el segundo catalizador comprende al menos un óxido de metal neutro o alcalino.
10. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde las condiciones de hidrodesulfuración incluyen una temperatura de 204-427°C (400-800°F), una presión de 414-13786 kPag (60-2000 psig), una velocidad espacial de 0,1 a 10, y una velocidad del gas de tratamiento de hidrógeno de 36 a 890 m³/m³ (200 a 5000 scf/b).

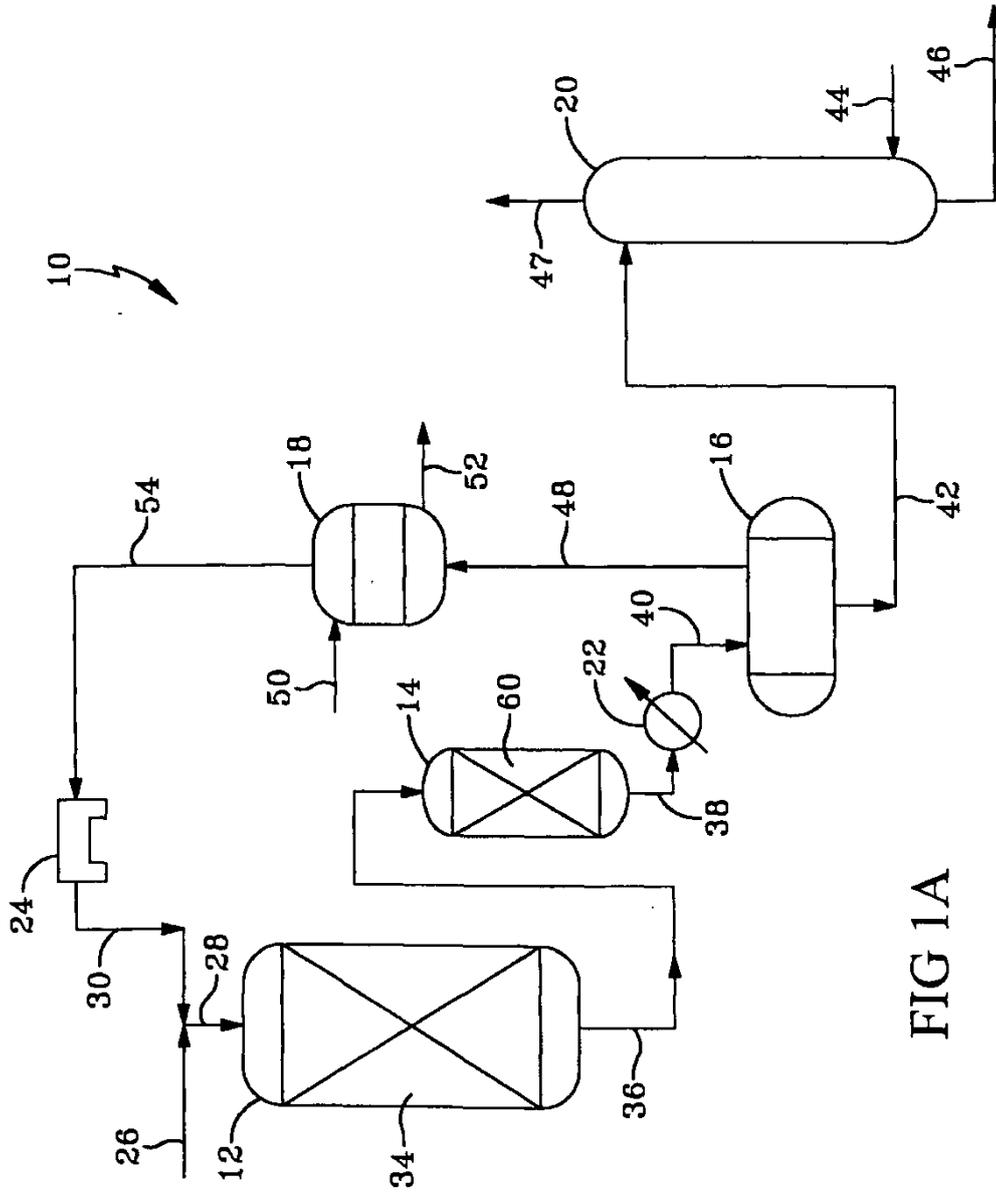


FIG 1A

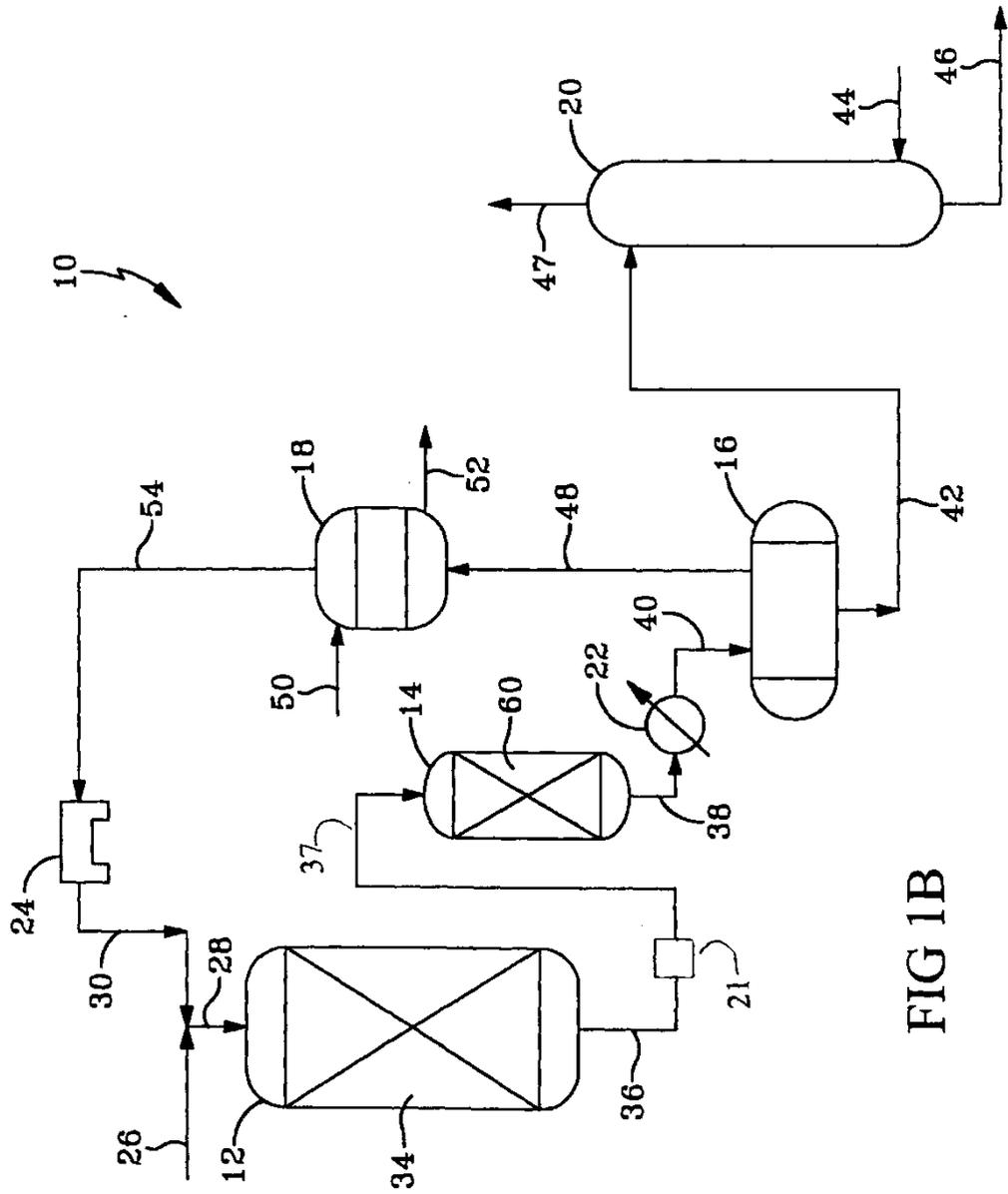


FIG 1B

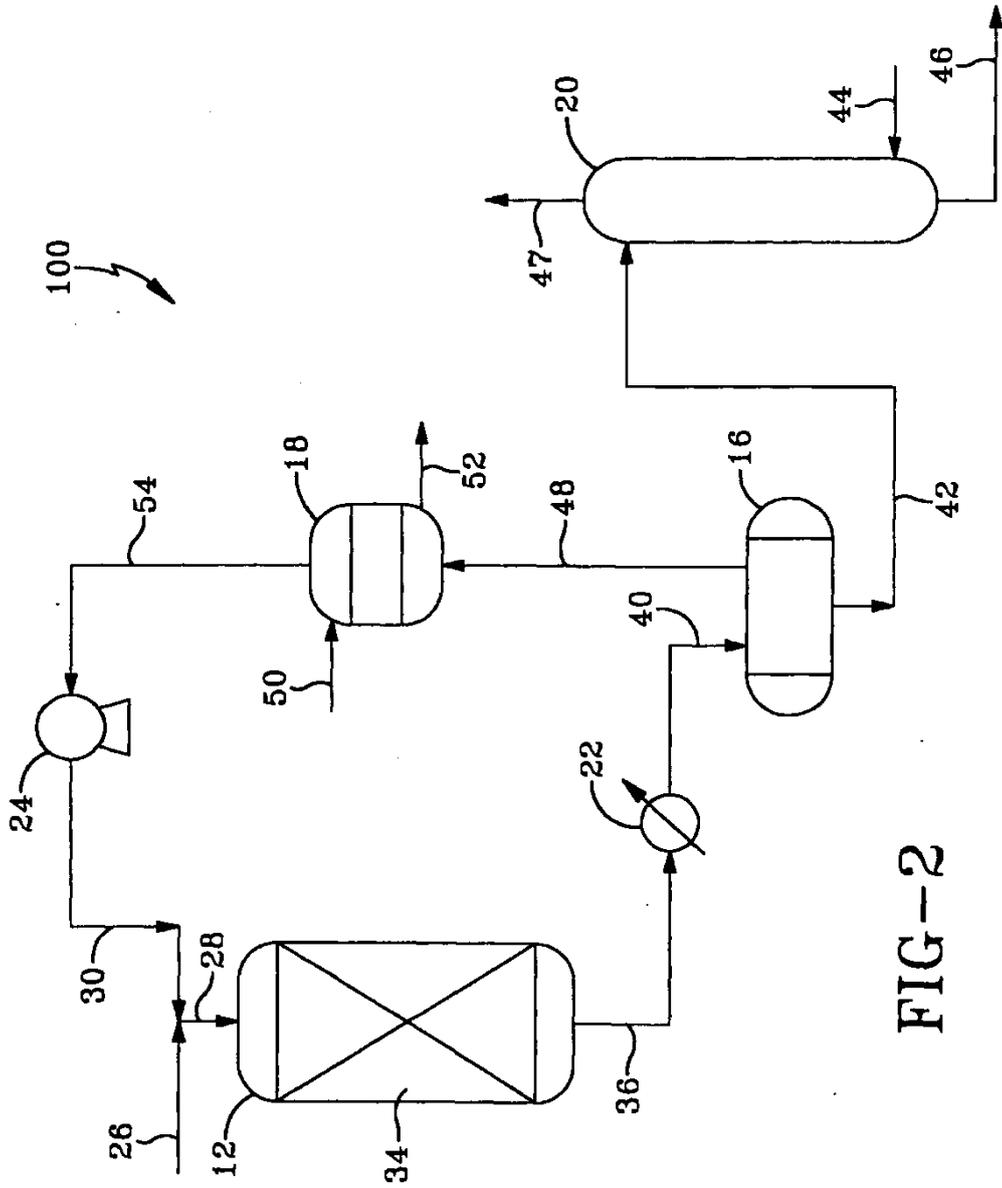


FIG-2

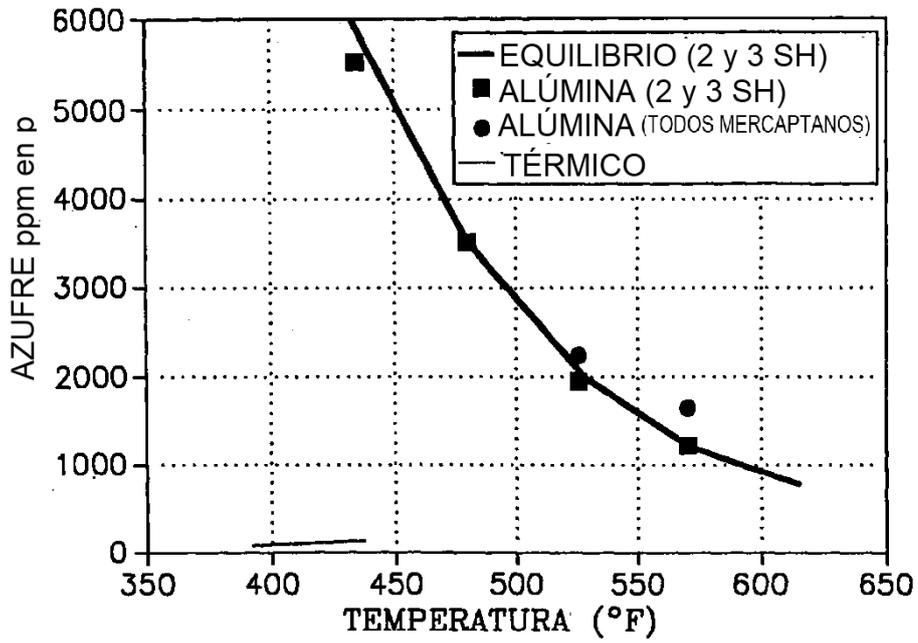


FIG-3

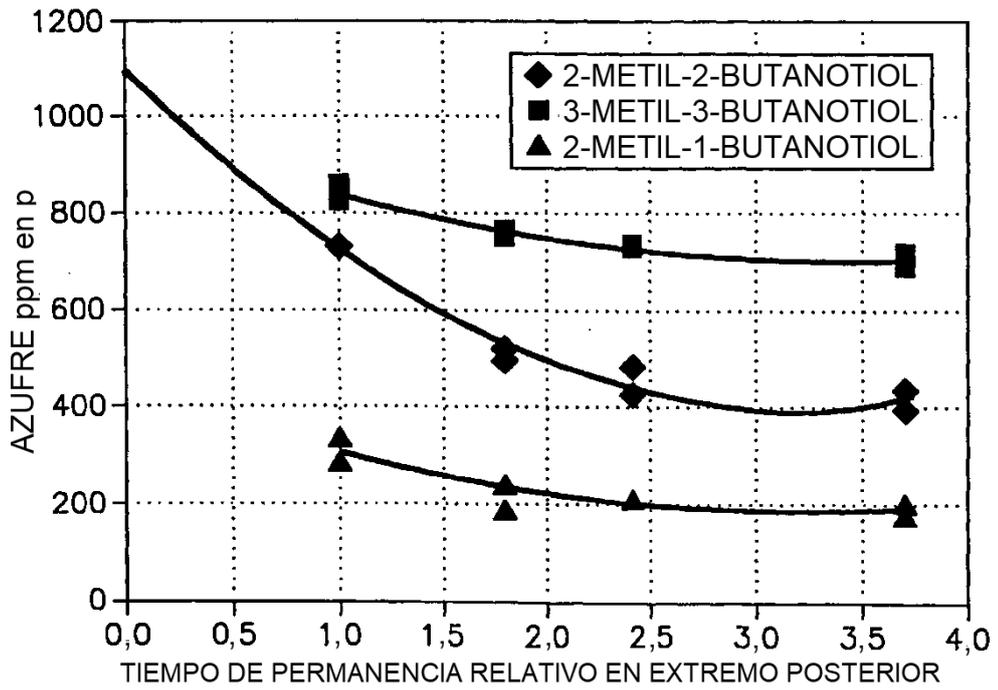


FIG-4