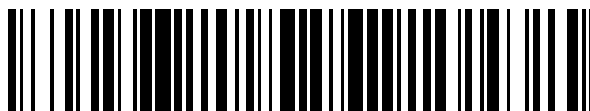


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 218**

51 Int. Cl.:

C10G 7/12 (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)
B01D 3/42 (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
C10G 11/00 (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01)
C10G 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2016 E 16188707 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3153564**

54 Título: **Procedimiento para desulfurizar nafta craquizada**

30 Prioridad:

07.10.2015 US 201514877471

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

19.09.2018

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92500 Rueil-Malmaison, FR y
AXENS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DREUX, HELOISE;
DIGNE, ROMINA;
FEUGNET, FRÉDÉRIC;
BESNAULT, JEAN-MICHEL y
DUBIN, GEOFFROY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 682 218 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para desulfurizar nafta craquizada

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para desulfurizar nafta craquizada.

10 Descripción de la técnica anterior

15 La producción de gasolinas reformuladas que satisfagan las últimas especificaciones medioambientales requiere principalmente reducir la concentración de olefinas y/o aromáticos (especialmente benceno) y azufre (incluyendo mercaptanos). La gasolina craquizada catalíticamente presenta un elevado contenido de olefina, y prácticamente el 90% del azufre presente en la gasolina reformulada en particular es atribuible a la craquización catalítica de la gasolina (FCC, craquización catalítica de fluidos o craquización catalítica de lecho fluidizado). De esta manera, la desulfurización (hidrodesulfurización) de la gasolina y principalmente de la gasolina de FCC, resulta de clara importancia.

20 El hidrotreamiento (hidrodesulfurización) de la alimentación enviada para craquización catalítica resulta en una gasolina que típicamente contiene 100 ppm de azufre. Las unidades para el hidrotreamiento catalítico de las alimentaciones craquizadas operan, sin embargo, bajo condiciones rigurosas de temperatura y presión, implicando, de esta manera, una inversión sustancial. Además, debe desulfurizarse la totalidad de la alimentación, lo que implica que deben tratarse volúmenes muy grandes de alimentación.

25 En el caso de que se lleve a cabo bajo condiciones convencionales que son conocidas por el experto en la materia, la craquización catalítica hidrodesulfurizante de la gasolina puede reducir el contenido de azufre de la fracción.

30 Sin embargo, dicho procedimiento presenta la desventaja principal de causar una caída muy sustancial del número de octano de la fracción debido a la saturación de la totalidad de las olefinas durante el hidrotreamiento.

35 La separación de una gasolina ligera y una gasolina pesada antes del hidrotreamiento ya ha sido dada a conocer en la patente estadounidense nº US A 4 397 739. La patente reivindica un procedimiento para hidrodesulfurizar gasolina, que comprende fraccionar la gasolina en una fracción ligera y una fracción pesada e hidrodesulfurizar dicha fracción pesada.

40 Además, la patente nº US A 4 131 537 enseña que resulta importante fraccionar la gasolina en varias fracciones, preferentemente tres, como función de su punto de ebullición, y desulfurizarlas bajo condiciones que pueden ser diferentes. La patente indica además que el principal beneficio se obtiene al fraccionar la gasolina en tres fracciones y al tratar la fracción con puntos de ebullición intermedios bajo condiciones suaves.

45 La solicitud de patente europea nº EP A 0 725 126 describe un procedimiento para hidrodesulfurizar una gasolina craquizada en la que la gasolina se separa en una pluralidad de fracciones que comprende por lo menos una primera fracción que es rica en compuestos que resulta fácil desulfurizar y una segunda fracción que es rica en compuesto que resulta difícil desulfurizar. Antes de llevar a cabo la separación, debe determinarse mediante análisis la distribución de los productos que contienen azufre. Dichos análisis resultan necesarios para poder seleccionar el aparato y las condiciones de separación.

50 Dicha solicitud también reivindica que el contenido de olefina y el número de octano de una fracción ligera de gasolina craquizada caen sustancialmente al desulfurizarla sin fraccionarla.

55 Por el contrario, el fraccionamiento de dicha fracción ligera en 7 a 20 fracciones seguido del análisis del contenido de azufre y del contenido de olefina de dichas fracciones permite determinar la fracción o fracciones que son más ricas en compuestos que contienen azufre, las cuales seguidamente se desulfurizan simultánea o separadamente y se mezclan con otras fracciones desulfurizadas o no desulfurizadas. Dicho procedimiento resulta complejo y debe repetirse cada vez que cambia la composición de la gasolina que debe tratarse.

60 La patente nº US 5 290 427 ha propuesto procedimientos para el hidrotreamiento de gasolina, que consisten en el fraccionamiento de la gasolina, seguido de la desulfurización de las fracciones y la conversión de las fracciones desulfurizadas sobre una zeolita ZSM-5 para compensar la pérdida de número de octano por isomerización.

65 La patente nº US A 5 318 690 propone un procedimiento con fraccionamiento de la gasolina y el endulzamiento de la fracción ligera, mientras que la fracción pesada se desulfuriza y después se convierte sobre ZSM-5 y se desulfuriza nuevamente bajo condiciones suaves. La patente nº FR 2 821 850 da a conocer un procedimiento para desulfurizar una nafta craquizada. En la técnica anterior anteriormente mencionada, la separación (o fraccionamiento) de la nafta craquizada catalíticamente se realiza habitualmente con una columna de destilación en la que se lleva a cabo el suministro del calor necesario para el fraccionamiento mediante un rehervidor en el fondo.

Generalmente, se utiliza vapor o combustible a alta presión para proporcionar el calor al rehervidor del fondo que es, en ambos casos, muy caro y requiere mucha energía.

5 Descripción resumida de la invención

Es un objetivo de la invención proporcionar un procedimiento mejorado para desulfurizar una nafta craquizada que contiene compuestos azufrados, en términos de eficacia energética y que, por lo tanto, permite reducir el coste operativo del procedimiento de desulfurización.

10 Con este fin, la invención se refiere a un procedimiento para desulfurizar una nafta craquizada que contiene compuestos orgánicos azufrados tal como se define en la reivindicación 1 y que comprende las etapas siguientes:

- 15 a) alimentar la nafta craquizada a una columna de destilación que comprende un rehervidor de fondo,
 b) fraccionar dicha nafta craquizada en una fracción ligera de nafta y una fracción pesada de nafta que se elimina de la columna de destilación en forma de productos de fondo,
 c) alimentar la fracción de nafta pesada e hidrógeno a una unidad de hidrodesulfurización que contiene un catalizador de hidrodesulfurización para producir un efluente de nafta pesada desulfurizada,

20 el procedimiento comprende además las etapas siguientes:

- d) sacar una fracción de nafta intermedia como extracción lateral de la columna de destilación por un plato de extracción lateral situado inferiormente respecto a la entrada de alimentación y superiormente a la salida de fondo de la fracción de nafta pesada,
 25 e) calentar dicha fracción de nafta intermedia a una temperatura más baja que la del rehervidor del fondo, con un rehervidor intermedio al que se suministra una fuente de calor con una temperatura inferior a la del rehervidor del fondo,
 f) reciclar la fracción de nafta intermedia caliente en la columna de destilación en el plato de extracción lateral de la fracción de nafta intermedia o en un plato situado inferiormente respecto al plato de extracción lateral de la fracción de nafta intermedia de la columna y superiormente respecto al plato más inferior de la columna de destilación.

De esta manera, según la invención, el calor requerido para operar la columna de destilación es producido en parte por el intercambio de calor indirecto entre la fracción de nafta intermedia y un flujo caliente desde el rehervidor intermedio. Debido a que el rehervidor intermedio proporciona calor a una temperatura inferior a la del rehervidor del fondo, resulta posible utilizar como fuente de calor un flujo caliente generado por el procedimiento mismo o cualquier flujo caliente producido en una refinería en la que se integre el procedimiento. El esquema de integración del calor según la invención permite, por lo tanto, reducir el consumo de energía del rehervidor del fondo y a modo de consecuencia, el coste operativo del procedimiento global de hidrodesulfurización. El rehervidor intermedio se suministra con el efluente de nafta pesada desulfurizada como fuente de calor.

Según una realización preferente, el plato de extracción lateral presenta una temperatura de por lo menos 10°C, preferentemente por lo menos 20°C, más preferentemente por lo menos 30°C inferior a la temperatura del plato más inferior de la columna (es decir, el plato situado en la sección de despojamiento de la columna).

En el procedimiento de la invención, la fracción de nafta intermedia caliente preferentemente se recicla en un plato situado inferiormente respecto al plato de extracción lateral y en el que dicho plato presenta una temperatura comprendida entre la temperatura de la fracción de nafta intermedia caliente y la temperatura del plato de extracción lateral.

50 La nafta craquizada que puede tratarse mediante el procedimiento es una nafta craquizada térmica o catalíticamente. Preferentemente, la nafta craquizada es una gasolina con un punto de ebullición comprendido en el intervalo de entre los puntos de ebullición de los hidrocarburos con cinco átomos de carbono (C5) y 250°C.

55 Según una variación del procedimiento, antes de la etapa a) se trata la nafta craquizada en presencia de hidrógeno en una unidad de hidrogenación selectiva y el efluente recuperado de la unidad de hidrogenación selectiva se envía a la etapa a). Esta realización resulta ventajosa en el caso de que la nafta craquizada contenga compuestos diolefinicos, los cuales son responsables del ensuciamiento de la columna de destilación y de la desactivación del catalizador de hidrodesulfurización, ya que dichos compuestos presentan una tendencia a formar gomas mediante polimerización.

60 En una realización preferente, la columna de destilación se opera y configura de manera que el punto de corte entre la fracción de nafta ligera y la fracción de nafta pesada se encuentra a una temperatura inferior a 160°C. Preferentemente, el punto de corte se encuentra entre 50°C y 100°C y más preferentemente entre 55°C y 70°C. Según una realización preferente, la fracción de nafta ligera consiste esencialmente en hidrocarburos con 5 a 6 átomos de carbono y la fracción de nafta pesada consiste esencialmente en hidrocarburos con 6 a 12 átomos de carbono.

Según otra realización, la fracción de nafta craquizada pesada se trata en una unidad de hidrodesulfurización que comprende por lo menos un reactor que incluye un lecho catalizador de hidrodesulfurización, en presencia de hidrógeno, a una temperatura de entre aproximadamente 160°C y 420°C, a una presión de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 8 MPa, a una velocidad espacial líquida de entre aproximadamente 0,5 y 10 h⁻¹ y con una proporción de H₂/fracción de nafta craquizada pesada de entre aproximadamente 100 y 600 litros por litro.

En una variación, la fracción de nafta craquizada pesada se trata en una unidad de hidrodesulfurización que comprende un primer y un segundo reactor en serie, en el que cada uno incluye un lecho catalizador de hidrodesulfurización, en presencia de hidrógeno, a una temperatura de entre aproximadamente 160°C y 420°C, a una presión de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 8 MPa, a una velocidad espacial líquida de entre aproximadamente 0,5 y 10 h⁻¹ y con una proporción de H₂/fracción de nafta craquizada pesada de entre aproximadamente 100 y 600 litros por litro y en el que la temperatura del segundo reactor es superior a la del primer reactor.

En una realización adicional, la fracción de nafta craquizada ligera se trata en una unidad de hidrodesulfurización. La fracción de nafta ligera de bajo contenido en azufre recuperar de la unidad de hidrodesulfurización puede utilizarse como una alimentación a una unidad de eterificación o alquilación o como un flujo de mezcla a un pool de gasolina.

Breve descripción de los dibujos

Dichos aspectos y aspectos adicionales de la invención se explicarán en mayor detalle a título de ejemplo y haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la fig. 1 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento de la técnica anterior para desulfurizar una nafta craquizada catalíticamente.

La fig. 2 muestra un diagrama de flujo de una realización del procedimiento según la invención para desulfurizar una nafta craquizada catalíticamente.

Las figuras no se representan a escala. En general, los componentes idénticos se señalan mediante los mismos números de referencia en las figuras.

Descripción detallada de realizaciones preferentes

El procedimiento de la presente invención implica un procedimiento para producir una nafta de bajo contenido en azufre, que resulta, por ejemplo, adecuada para la utilización en un pool de gasolinas, a partir de una nafta craquizada que contiene compuestos de olefina valiosos.

Típicamente, la nafta craquizada que se trata mediante el procedimiento de la invención presenta un intervalo de puntos de ebullición de entre aproximadamente los puntos de ebullición de hidrocarburos con 5 átomos de carbono (C₅) y aproximadamente 250°C. El punto final de la alimentación de nafta craquizada depende de la refinería de la que se origina y de las restricciones del mercado, aunque generalmente se mantiene dentro de los límites indicados anteriormente.

En términos generales, el procedimiento de la invención comprende separar la nafta craquizada en dos fracciones: una fracción de nafta ligera y una fracción de nafta pesada constituida por la fracción de nafta pesada que es complementaria a la fracción de nafta ligera. La separación o fraccionamiento se realiza con una columna de destilación provista de una pluralidad de platos, que es bien conocida por el experto en la materia.

En general, el punto de corte se selecciona de manera que se maximiza el contenido de olefina en la fracción de nafta ligera. Este contenido puede determinarse fácilmente, por ejemplo mediante una determinación del número de bromo. Generalmente, el punto de corte es inferior a 160°C. Preferentemente, el punto de corte es de entre 50°C y 100°C, y más preferentemente es de entre 55°C y 70°C.

La fracción de nafta pesada recuperada como productos de fondo a partir de la columna de destilación se hidrodesulfuriza en una unidad de hidrodesulfurización catalítica en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrotreatmento (hidrodesulfurización) que comprende un metal de grupo VIII y un metal de grupo VIB depositado sobre un soporte inerte.

En una realización preferente, en el caso de que la alimentación de nafta craquizada que debe desulfurizarse contenga poliolefinas (diolefinas), resulta ventajoso llevar a cabo la hidrogenación selectiva de la nafta craquizada antes del fraccionamiento.

A continuación, en referencia a la figura 1, se ilustra un diagrama simplificado de un procedimiento de la técnica anterior. La figura 2 muestra un diagrama de flujo simplificado del procedimiento según la presente invención, que difiere del mostrado en la figura 1 en el sistema de destilación que se implementa. En la figura de la invención, la

alimentación de nafta que debe tratarse, que comprende compuestos que contienen azufre, hierve en el intervalo de ebullición de las gasolinas, es decir, en el intervalo de entre C5 y 250°C. El procedimiento resulta útil con el material de intervalo de ebullición de la nafta procedente de productos de craquización térmica o catalítica debido a que contienen olefinas valiosas deseadas y compuestos de azufre no deseados. Las especies que contienen azufre en las alimentaciones tratadas mediante el procedimiento de la invención pueden ser mercaptanos o compuestos heterocíclicos, tales como tiofenos o alquiltiofenos, o compuestos más pesados, tales como benzotiofeno.

La carga de alimentación de hidrocarburos preferentemente es una fracción de gasolina producida mediante craquización catalítica (FCC) que contiene olefinas a una concentración de entre 5% y 60% en peso.

El contenido de azufre de las fracciones de nafta producidas mediante craquización catalítica (FCC) depende del contenido de azufre de la alimentación tratada mediante FCC y del punto final de la fracción. Evidentemente las fracciones ligeras presentan una proporción de azufre inferior a la de las fracciones más pesadas. En general, el contenido de azufre de la fracción de nafta craquizada total, en particular del de FCC, es superior a 100 ppm en peso y habitualmente es superior a 500 ppm en peso. Para la nafta craquizada con puntos finales superiores a 200°C, el contenido de azufre habitualmente es superior a 1.000 ppm en peso y en algunos casos alcanza valores del orden de 4.000 a 5.000 ppm en peso.

La alimentación de nafta craquizada se envía por la línea 1 a una unidad de hidrogenación selectiva 2 que, en la figura 2, comprende un reactor, p.ej. un reactor de lecho fijo, que contiene un catalizador de hidrogenación selectiva adecuado para la hidrogenación de diolefinas. Esta etapa de hidrogenación es opcional pero ventajosa en el caso de que la nafta craquizada contenga compuestos diolefinas con tendencia a polimerizar y a formar gomas responsables del ensuciamiento de las unidades operativas y de la desactivación del catalizador. La etapa de hidrogenación de las diolefinas generalmente se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende por lo menos un metal de grupo VIII, preferentemente seleccionado de entre el grupo formado por platino, paladio y níquel, y un soporte inerte. A título de ejemplo, puede utilizarse un catalizador que contiene 1% a 20% en peso de níquel depositado sobre un soporte inerte, tal como alúmina, sílice o sílice-alúmina o un soporte que contiene por lo menos 50% de alúmina. Dicha etapa de hidrogenación se realiza a una presión de entre 0,4 y 5 MPa, a una temperatura de entre 50°C y 250°C, con una velocidad espacial horaria líquida de entre 1 y 10 h⁻¹. Puede asociarse otro metal para formar un catalizador bimetálico, tal como molibdeno o tungsteno.

Más generalmente, la operación se lleva a cabo bajo presión en presencia de una cantidad de hidrógeno que se encuentra en ligero exceso con respecto al valor estequiométrico necesario para hidrogenar las diolefinas, preferentemente la cantidad de H₂ introducida es tal que la proporción molar H₂/compuestos poliinsaturados se encuentra comprendida entre 1 y 10 moles/moles, preferentemente entre 1 y 5 moles/moles. El hidrógeno y la alimentación que debe tratarse son inyectados en un reactor en forma de flujo ascendente o flujo descendente, preferentemente con un lecho catalizador fijo. La temperatura más generalmente se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 250°C, preferentemente en el intervalo de entre 60°C y 220°C, más preferentemente en el intervalo de entre 100°C y 200°C. La presión resulta suficiente para mantener más de 80%, preferentemente más de 95% en peso de la nafta craquizada que debe tratarse en la fase líquida en el reactor; más generalmente, se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,4 y 5 MPa, preferentemente es superior a 1 MPa. La presión ventajosamente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 1 y 4 MPa. La velocidad espacial se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 h⁻¹, preferentemente en el intervalo de entre 2 y 8 h⁻¹. Tal como se muestra en la figura 2, la alimentación de nafta craquizada se precalienta antes de entrar en la unidad de hidrogenación selectiva 2, mediante los intercambiadores de calor 3 y 4 implementadores del intercambio indirecto de calor, que utilizan, respectivamente, a modo de fluido de intercambio de calor, el efluente caliente recuperado de la unidad de hidrodesulfurización 13 (mediante la línea 14) y el efluente caliente recuperado de la unidad de hidrogenación selectiva 2 (mediante la línea 6). Generalmente, la alimentación de nafta craquizada precalentada se calienta adicionalmente con un dispositivo de calentamiento 5 antes de entrar en la unidad de hidrogenación selectiva 2.

El efluente hidrogenado que es extraído del reactor 2, mediante la línea 6, se alimenta a una columna de destilación 7 configurada para fraccionar la nafta craquizada en dos fracciones: una fracción de nafta ligera 8 y una fracción de nafta pesada 9 que son sacadas como flujos de extracción lateral y de fondo, respectivamente. El punto de corte entre estas dos fracciones corresponde al punto de ebullición final (también conocido como punto final) de la fracción de nafta ligera, y al punto de ebullición inicial (punto inicial) de la nafta pesada. Es una temperatura que generalmente se encuentra entre 50°C y 100°C, referida al punto de ebullición, preferentemente de entre 55°C y 70°C.

La fracción de nafta pesada 9 corresponde a la fracción que es complementaria a la fracción de nafta ligera 8. Tal como se muestra en la figura 2, la fracción de nafta ligera y la fracción de nafta pesada se extraen en forma de flujo de cabecera desde la sección de rectificación de la columna de destilación y como flujo de fondo desde la sección de despojamiento de la columna de destilación.

La columna de destilación utilizada en el procedimiento según la invención es bien conocida por el experto en la materia y comprende una coraza externa cilíndrica vertical que contiene elementos internos para garantizar un buen contacto entre los flujos líquidos y gaseosos que circulan entre los mismos a contracorriente. La zona de destilación

de la columna habitualmente comprende por lo menos 15 platos teóricos, preferentemente por lo menos 20 platos teóricos. Los platos se numeran desde la sección de rectificación bajando hacia la sección del rehervidor.

5 Tal como se muestra en la figura 2, la columna de destilación comprende un rehervidor de fondo 10, la función del cual es calentar el líquido del fondo extraído por la línea 11 (o entrada del rehervidor de fondo) de manera que se produce una fase vapor necesaria para la destilación. La fase vapor se recicla de vuelta a la columna de destilación 7 mediante la línea de entrada 12 (o salida del rehervidor de fondo) inferiormente al plato de fondo de la columna (plato n). El rehervidor de fondo 10 recibe la energía de una fuente de alta temperatura que puede ser, p.ej., vapor o gas caliente a alta presión producido por la combustión de combustible. Debe apreciarse que la columna de destilación incluye además un sistema de reflujo no mostrado en las figuras en aras de la claridad.

Las condiciones operativas de la columna de destilación 7 generalmente son las siguientes: una presión inferior a 1 MPa y un gradiente de temperatura en la columna de 60°C a 250°C.

15 Preferentemente, el rehervidor de fondo se opera de manera que la temperatura de la entrada del rehervidor de fondo sea de entre 150°C y 250°C y, más preferentemente, de entre 180°C y 210°C.

20 La fracción de nafta pesada 9 se mezcla con hidrógeno y después se somete a tratamiento de hidrosulfurización que se lleva a cabo en una unidad de hidrosulfurización 13 que comprende por lo menos un reactor de flujo ascendente o de flujo descendente preferentemente con un lecho catalizador fijo que incluye un catalizador de hidrotratamiento adaptado para convertir los compuestos que contienen azufre en H₂S en presencia de hidrógeno de manera que se produce un efluente desulfurizado que satisface las especificaciones deseadas respecto al contenido de azufre. Las condiciones operativas para el hidrotratamiento se ajustan para alcanzar el grado deseado de desulfurización. En general, por lo menos 90% de los compuestos que contienen azufre que se encuentran presentes en la fracción de nafta pesada son convertidos en H₂S.

30 Según una realización preferente y en el caso de que se busque recuperar una fracción de nafta pesada de muy bajo contenido en azufre, la unidad de hidrosulfurización 13 comprende dos reactores de hidrosulfurización dispuestos en serie tal como se enseña en los documentos n° EP 755 995 y n° EP 1 174 485. En este caso, la unidad de hidrosulfurización puede operarse con o sin una etapa intermedia de eliminación del H₂S. Preferentemente, el efluente recuperado del primer reactor de hidrosulfurización se calienta antes de ser tratado en el posterior segundo reactor de hidrosulfurización, que se opera a una temperatura más alta que el primer reactor de hidrosulfurización, por ejemplo la diferencia de temperatura entre dichos reactores, ΔT , es de entre aproximadamente 20°C y 60°C, y más preferentemente de entre aproximadamente 30°C y 50°C.

35 La fracción de nafta pesada se somete a hidrotratamiento en presencia de hidrógeno con un catalizador que contiene por lo menos un metal de grupo VIII y/o por lo menos un metal de grupo VIB, a una temperatura de entre aproximadamente 160°C y aproximadamente 420°C, a una presión que es generalmente de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 8 MPa. La velocidad espacial líquida es de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 h⁻¹ (expresado como volumen de líquido por volumen de catalizador por hora), preferentemente de entre 1 y 6 h⁻¹. La proporción (H₂/fracción de nafta pesada) se ajusta como función del grado deseado de desulfurización a aproximadamente 100 a 600 litros por litro, preferentemente a 150 a 500 litros por litro. La temperatura preferentemente es de entre 200°C y 380°C. La presión preferentemente es de entre 1 y 4 MPa.

45 El catalizador de hidrosulfurización generalmente comprende por lo menos un metal de grupo VIII (metales de los grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación, es decir, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio o platino) y por lo menos un metal del grupo VIB (metales del grupo 6 de la nueva clasificación, es decir, cromo, molibdeno o tungsteno), sobre un soporte adecuado. El metal de grupo VIII generalmente es níquel o cobalto, y el metal de grupo VIB generalmente es molibdeno o tungsteno. Las combinaciones, tales como níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno, resultan preferentes. El soporte del catalizador normalmente es un sólido inerte poroso, tal como una alúmina, una sílice-alúmina u otros sólidos porosos, tales como magnesita, sílice u óxido de titanio, utilizados solos o en mezclas con alúmina o sílice-alúmina.

55 El efluente hidrosulfurizado caliente que se ha recuperado de la unidad de hidrotratamiento 13 mediante la línea 14 puede utilizarse como fluido intercambiador de calor en el intercambiador de calor indirecto 15 para precalentar la fracción de nafta pesada 9 y en el intercambiador de calor indirecto 3 para precalentar la alimentación de nafta craquizada, tal como se ha explicado anteriormente. El efluente hidrosulfurizado es enviado al pool de gasolinas de la refinería o se recombina con la fracción de nafta ligera y después la mezcla se envía al pool de gasolinas.

60 Tal como se muestra en la figura 2, además del rehervidor de fondo 10, la columna de destilación incluye un rehervidor intermedio 16 conectado a una línea de extracción lateral 18 (o entrada de rehervidor intermedio) diseñada para extraer una fracción de nafta intermedia. La línea de extracción lateral 18 mediante el plato z en la columna se encuentra situado superiormente respecto a la entrada del rehervidor de fondo 11 e inferiormente a la entrada de alimentación de la columna. La temperatura del plato z debe ser más alta que la temperatura del plato de alimentación y más baja que la temperatura de la fuente de calor utilizada en el rehervidor intermedio de manera que dicha fracción de nafta intermedia pueda calentarse mediante dicha fuente de calor. Preferentemente, el plato de extracción lateral presenta

una temperatura por lo menos 10°C, preferentemente por lo menos 20°C, más preferentemente por lo menos 30°C inferior a la temperatura del plato más inferior situado en la sección del fondo (sección de despojamiento) de la columna.

5 El rehervidor intermedio 16 puede ser cualquier intercambiador de calor capaz de transferir calor desde una fuente de calor a la zona de destilación de la columna. La temperatura de la fuente de calor suministrado al rehervidor intermedio debe ser más alta que la temperatura de la fracción de nafta intermedia extraída. Preferentemente, la fuente de calor suministrado presenta una temperatura por lo menos 5°C, preferentemente por lo menos 10°C, más preferentemente por lo menos 20°C superior a la de la fracción de nafta intermedia extraída. De modo preferente, el rehervidor intermedio se opera para suministrar calor a la columna de destilación a una temperatura de entre 100°C y 240°C, más preferentemente de entre 130°C y 210°C, y todavía más preferentemente de entre 140°C y 190°C. Tal como se muestra en la figura 2, la fuente intercambiadora de calor que proporciona calor a una temperatura más baja que el rehervidor de fondo 10 es el efluente desulfurizado 14 extraído de la unidad de hidrosulfurización 13.

10 Según la invención, la fracción de nafta intermedia caliente recogida después del rehervidor intermedio 10 se recicla en la columna de destilación mediante la línea 17 en el plato de extracción lateral o inferiormente al mismo y en posición superior al plato más inferior de la columna de destilación. Según una realización, el plato en donde se recicla la fracción de nafta intermedia caliente presenta sustancialmente la misma temperatura que el de la nafta intermedia caliente.

15 Según la invención, la fracción de nafta intermedia caliente que se recicla puede encontrarse en estado vapor o como una mezcla de vapor y líquido.

20 Según una variación del procedimiento, la columna de destilación puede incluir más de un rehervidor intermedio, por ejemplo dos rehervidores intermedios, en la que a cada rehervidor intermedio se le suministra calor proporcionado por una parte del efluente hidrosulfurizado o cualquier otro flujo interno de una refinería, con la condición de que la temperatura de la fuente de calor sea superior a la de las fracciones de nafta intermedias.

25 Según una variación del procedimiento, también resulta posible extraer de la columna de destilación un cuarto flujo de nafta, además de las fracciones de nafta ligera, intermedia y pesada, a modo de flujo de extracción lateral complementario. Dicho cuarto flujo generalmente se extrae de un plato situado superiormente a la extracción lateral intermedia e inferiormente al plato de alimentación. Por ejemplo, el cuarto flujo de nafta, que podría calificarse como fracción de "nafta craquizada intermedia" puede comprender hidrocarburos con 6 a 8 átomos de carbono en cada molécula o con 6 a 7 átomos de carbono en cada molécula.

30 Debe indicarse en el contexto de la invención que la nafta craquizada intermedia extraída como extracción lateral puede no ser calentada totalmente en el rehervidor intermedio. En este caso, sólo una parte de dicha nafta craquizada intermedia es reciclada de vuelta a la columna de destilación, mientras que la parte complementaria es utilizada como producto o como carga de alimentación en otra unidad de reacción.

35 Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite ahorros de energía mediante la utilización de un flujo del procedimiento caliente a modo de entrada de calor complementaria a la columna de destilación mediante el rehervidor intermedio. En efecto, la presencia de un rehervidor intermedio asume una parte de la necesidad energética global para la destilación y, por lo tanto, es capaz de reducir el trabajo realizado por el rehervidor de fondo.

40 Sin entrar en detalles, se cree que el experto en la materia puede, utilizando la descripción anterior, utilizar la presente invención plenamente. Por lo tanto, las realizaciones específicas preferentes anteriores deben interpretarse como meramente ilustrativas, y no limitativas del resto de la exposición en modo alguno. En lo anteriormente expuesto y en los ejemplos, todas las temperaturas se indican no corregidas, en grados Celsius y todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

45 **Ejemplos**

50 El ejemplo a continuación compara el consumo de energía de las herramientas para la hidrosulfurización de una gasolina de FCC mediante la implementación del procedimiento de las figuras 1 y 2.

55 La gasolina de FCC se caracteriza por un punto de ebullición inicial de 35°C y un punto de ebullición final de 208°C, un número RON de 94,4 y un contenido de azufre total de 225 ppm en peso. El caudal de gasolina de FCC era de 159 toneladas por hora.

60 Ejemplo 1 (comparativo)

65 La gasolina de FCC precalentada a 155°C se calentó a 160°C utilizando el dispositivo de calentamiento 5, que es un intercambiador de calor de vapor a alta presión, y se trató en la unidad de hidrogenación selectiva 2 a 2,36 MPa (absoluto).

El efluente extraído de la unidad de hidrogenación selectiva 2 a 176°C se envió a una columna de destilación 7 que comprendía 28 platos teóricos. La entrada de alimentación de la columna de destilación se encontraba situada en el 17º plato teórico (siendo el plato 1 el plato situado más superiormente). La columna 7 se operó bajo las condiciones siguientes:

- a 0,68 MPa (absoluta) y 88°C en la cabeza de la columna, y
- a 199°C y 0,71 MPa (absoluta) en el fondo de la columna.

la columna separa en su sección de rectificación a modo de flujos de cabecera, un gas ácido y una fracción de nafta ligera (LCN, por sus siglas en inglés, nafta craquizada ligera) a una temperatura de 105°C y en su sección de despojamiento, en forma de productos del fondo, una fracción de nafta pesada (HCN, por sus siglas en inglés, nafta craquizada pesada) a una temperatura de 190°C.

Una parte de la fracción de nafta pesada se calentó a 199°C mediante un rehervidor de fondo 10 que comprendía un intercambiador de calor por vapor a alta presión y después se devolvió a la columna. La otra parte complementaria de la fracción de nafta pesada constituía la alimentación de la unidad de hidrodesulfurización 13 que comprendía dos reactores de hidrodesulfurización (HDS) dispuestos en serie que se operó con un dispositivo de calentamiento intermedio (horno de gas combustible) del efluente recuperar del primer reactor de HDS. Las condiciones de HDS eran las siguientes:

- 1º reactor de HDS: T_{entrada}=260°C, T_{salida}=267°C, P_{entrada}=2,35 MPa (absoluta)
- 2º reactor de HDS: T_{entrada}=310°C, T_{salida}=312°C, P_{entrada}=2 MPa (absoluta)
- horno de gas combustible de carga de calentamiento intermedia: 3,7 MW

Ejemplo 2 (según la invención)

El Ejemplo 2 se basa en el procedimiento según la presente invención. Una fracción de nafta intermedia, extraída de la columna en el 19º plato teórico (siendo el plato 1 el plato situado más superiormente) que presentaba una temperatura de salida de 155°C, se calentó en un rehervidor intermedio (intercambiador de calor) la que se suministró el efluente hidrodesulfurizado a 188°C como fuente de calor. La fracción de nafta intermedia recuperada a 160°C seguidamente se devolvió a la columna de destilación en el 20º plato teórico.

La Tabla 1 recoge las cargas energéticas para proporcionar el calor requerido para hacer funcionar el procedimiento según las figuras 1 y 2.

Tabla 1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2
Gas combustible (MW)	Calentamiento intermedio entre HDS1 y HDS2	3,87	3,87
Vapor CV (MW)	Dispositivo de calentamiento (5)	0,55	0,55
	Rehervidor de fondo (10)	14,66	11,36
Carga térmica total (MW)		19,08	15,78
Ahorro (MW)		-	3,3
Ahorro (%)		-	17,3

Puede apreciarse que gracias a la implementación del rehervidor intermedio capaz de proporcionar calor a una temperatura más baja que el rehervidor de fondo y suministrado con la fracción de nafta pesada desulfurizada como fuente de calor, puede reducirse la carga del rehervidor de fondo, comportando ahorros sustanciales de costes operativos.

El experto en la materia apreciará que la presente invención no se encuentra limitada por lo mostrado particularmente y descrito anteriormente en la presente memoria. La invención reside en todas y cada una de los nuevos elementos características y en todas y cada una de las combinaciones de elementos característicos. Los números de referencia en las reivindicaciones no limitan su alcance de protección. La utilización del verbo "comprender" y sus conjugaciones no excluyen la presencia de elementos diferentes de los indicados. La utilización de un artículo "un" o "una" que precede a un elemento no excluye la presencia de una pluralidad de dichos elementos.

La presente invención ha sido descrita en términos de realizaciones específicas, las cuales son ilustrativas de la invención y no deben interpretarse como limitativas. De esta manera, puede llevarse a cabo un gran número de modificaciones de la columna de destilación, por ejemplo de los números de platos teóricos y el diseño global de la columna podría modificarse permitiendo todavía la inclusión de un rehervidor de fondo y un rehervidor intermedio capaz de proporcionar calor a una temperatura más baja que el rehervidor de fono mediante una fuente interna de calor.

Los ejemplos anteriores pueden repetirse con un éxito similar mediante la sustitución de los reactivos y/o condiciones operativas genérica o específicamente indicadas de la presente invención por las utilizadas en los ejemplos anteriores

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para desulfurizar una nafta craquizada que contiene compuestos orgánicos de azufre, que comprende:
- 5
- a) alimentar la nafta craquizada a una columna de destilación que comprende un rehervidor de fondo,
 - b) fraccionar dicha nafta craquizada en una fracción de nafta ligera y una fracción de nafta pesada que se elimina en forma de productos de fondo de la columna de destilación,
 - c) alimentar la fracción de nafta pesada e hidrógeno a una unidad de hidrodesulfurización que contiene un catalizador de hidrodesulfurización para producir un efluente de nafta pesada desulfurizada,
- 10
- comprendiendo además el procedimiento:
- d) extraer una fracción de nafta intermedia a modo de extracción lateral de la columna de destilación en un plato de extracción lateral situado inferiormente a la entrada de alimentación y superiormente a la salida de fondo de la fracción de nafta pesada,
 - e) calentar dicha fracción de nafta intermedia a una temperatura más baja que la del rehervidor de fondo, con un rehervidor intermedio al que se suministra un efluente de nafta pesada desulfurizada como fuente de calor que presenta una temperatura más baja que la del rehervidor de fondo,
 - f) reciclar la fracción de nafta intermedia caliente en la columna de destilación en el plato de extracción lateral de la fracción de nafta intermedia o en un plato situado inferiormente respecto al plato de extracción lateral de la fracción de nafta intermedia de la columna y superiormente respecto al plato más inferior de la columna de destilación.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el plato de extracción lateral presenta una temperatura por lo menos 10°C inferior a la temperatura del plato más inferior de la columna.
- 25
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de nafta intermedia caliente se recicla en un plato situado inferiormente al plato de extracción lateral y en el que dicho plato presenta una temperatura entre la temperatura de la fracción de nafta intermedia caliente y la temperatura del plato de extracción lateral.
- 30
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la nafta craquizada es una nafta craquizada térmica o catalíticamente.
- 35
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la nafta craquizada es una gasolina que presenta un punto de ebullición entre los puntos de ebullición de los hidrocarburos con cinco átomos de carbono (C5) y 250°C.
- 40
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que antes de a) la nafta craquizada se trata en presencia de hidrógeno en una unidad de hidrogenación selectiva y el efluente recuperado de la unidad de hidrogenación selectiva se envía a a).
- 45
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la columna de destilación se opera y se configura de manera que existe un punto de corte entre la fracción de nafta ligera y la fracción de nafta pesada a una temperatura inferior a 160°C.
- 50
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el punto de corte se encuentra comprendido entre 50°C y 100°C.
- 55
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de nafta craquizada pesada se trata en una unidad de hidrodesulfurización que comprende por lo menos un reactor que incluye un lecho catalizador de hidrodesulfurización, en presencia de hidrógeno, a una temperatura de entre 160°C y 420°C, a una presión de entre 0,5 y 8 MPa, a una velocidad espacial líquida de entre 0,5 y 10 h⁻¹ y con una proporción de H₂/fracción de nafta craquizada pesada de entre 100 y 600 litros por litro.
- 60
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de nafta craquizada pesada se trata en una unidad de hidrodesulfurización que comprende un primer y un segundo reactores en serie, incluyendo cada uno un lecho catalizador de hidrodesulfurización, en presencia de hidrógeno, a una temperatura de entre 160°C y 420°C, a una presión de entre 0,5 y 8 MPa, a una velocidad espacial líquida de entre 0,5 y 10 h⁻¹ y con una proporción de H₂/fracción de nafta craquizada pesada de entre 100 y 600 litros por litro y en el que la temperatura del segundo reactor es más alta que la del primer reactor.
- 65
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de nafta craquizada ligera se trata adicionalmente en una unidad de hidrodesulfurización.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el plato de extracción lateral presenta una temperatura por lo menos 20°C más baja que la temperatura del plato más inferior de la columna.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el plato de extracción lateral presenta una temperatura por lo menos 30°C inferior a la temperatura del plato más inferior de la columna.

14. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el punto de corte es de entre 55°C y 70°C.

5

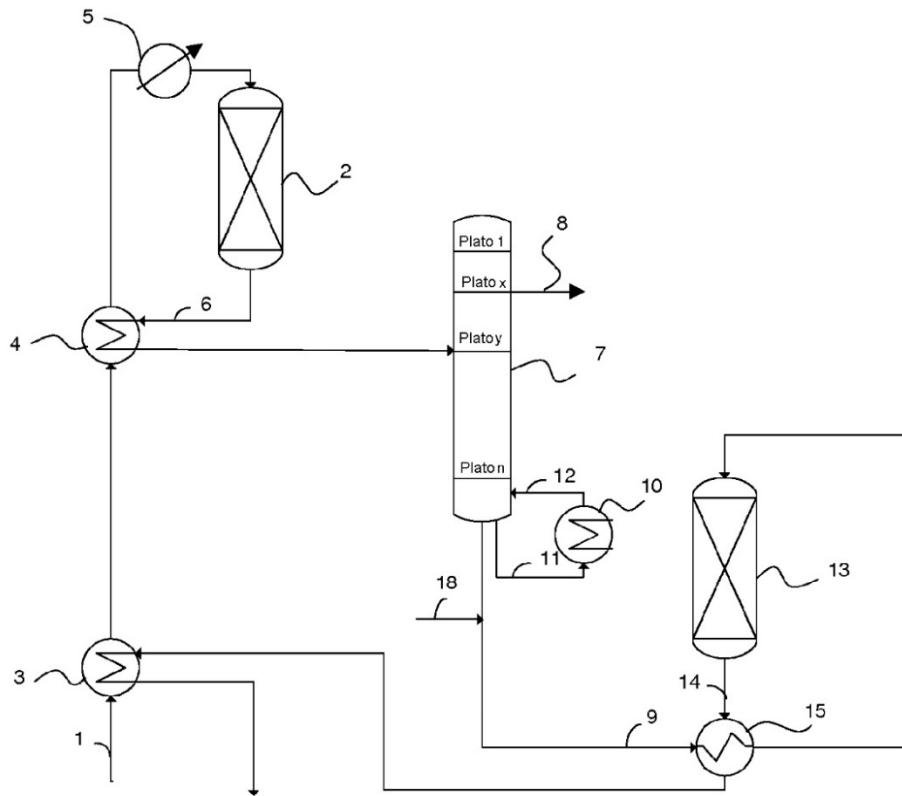


Fig. 1

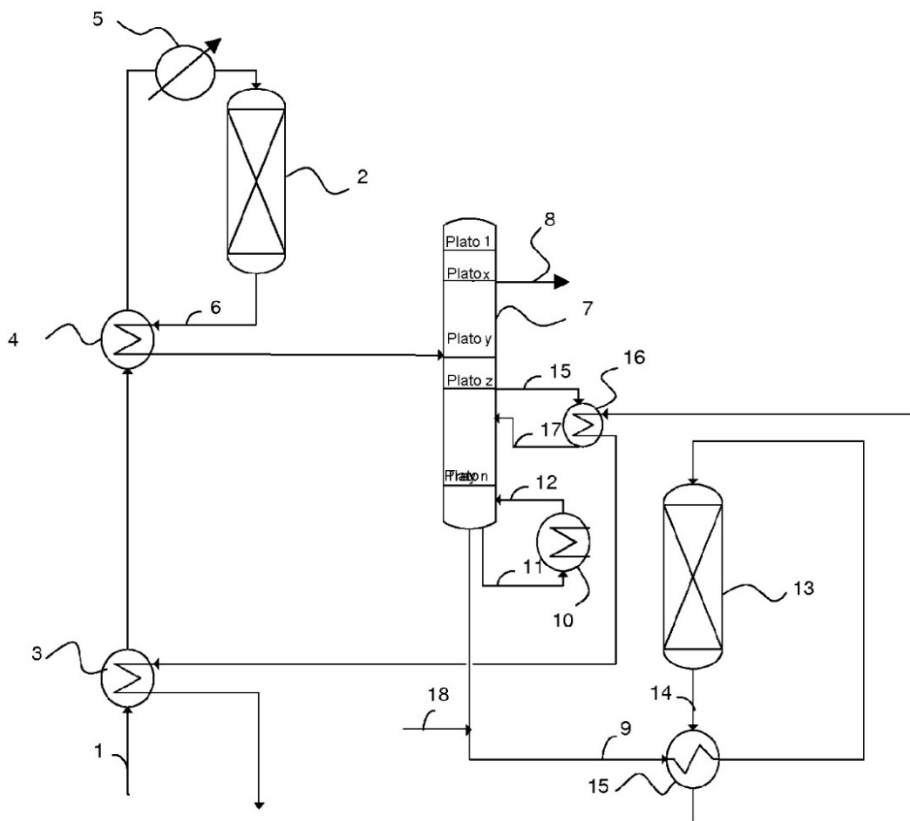


Fig. 2