



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 292 537**

(51) Int. Cl.:
C10G 65/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01274749 .9**

(86) Fecha de presentación : **22.11.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1451269**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2004**

(54) Título: **Procedimiento de hidrotratamiento de destilados medios en dos etapas que comprende dos bucles de reciclado de hidrógeno.**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

(73) Titular/es: **Institut Français du Pétrole
1 & 4 avenue du Bois Preau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

(72) Inventor/es: **Galeazzi, Renaud**

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrotratamiento de destilados medios en dos etapas que comprende dos bucles de reciclado de hidrógeno.

La presente invención se refiere al hidrotratamiento de fracciones hidrocarbonadas y por ejemplo de gasolina o destilados medios, para producir fracciones hidrocarbonadas con contenido reducido de azufre, de nitrógeno y de compuestos aromáticos, utilizables en particular en el campo de los carburantes para motores de combustión interna. Estas fracciones hidrocarbonadas incluyen un carborreactor, el carburante diesel, queroseno y gasóleos. La invención permite particularmente tratar las fracciones de destilados medios de índice de cetano muy bajo, por ejemplo las fracciones que comprenden una proporción de gasóleo de craqueo catalítico (representado generalmente por LCO o "Light Cycle Oil"), para producir un carburante con un índice de cetano alto, desulfurado y parcialmente desaromatizado.

Actualmente las fracciones de tipo destilados medios, que proceden de la destilación directa de un petróleo en bruto o que son el resultado del procedimiento de craqueo catalítico, contienen también cantidades no despreciables de compuestos aromáticos, de compuestos nitrogenados y de compuestos azufrados. En el marco legislativo actual de la mayoría de los países industrializados, el carburante utilizable en los motores diesel debe contener una cantidad de azufre inferior a aproximadamente 500 partes por millón en peso (ppm), debiendo rebajarse esta especificación a aproximadamente 50 ppm y concretamente rebajada también como término medio, a incluso menos de 10 ppm. Actualmente, el contenido de compuestos aromáticos del carburante diesel no es, en la mayor parte de los países, objeto de una especificación, pero se debe sin embargo limitar en algunos casos el contenido de compuestos aromáticos de las fracciones básicas utilizadas para respetar la especificación acerca del índice de cetano.

La evolución de las especificaciones hace necesaria por lo tanto la puesta a punto de un procedimiento fiable y eficaz que permita obtener a partir de las fracciones de destilados medios convencionales de destilación directa o que proceden del craqueo catalítico (fracción LCO) o de otro procedimiento de conversión (coquefacción, viscorreducción, hidroconversión del residuo, etc.), un producto que tenga mejores características tanto en lo que se refiere al índice de cetano como en los contenidos de compuestos aromáticos, nitrógeno, y con particular importancia de azufre.

La presente invención se refiere a un procedimiento de hidrotratamiento de alto rendimiento, que puede tratar en particular cargas difíciles y de mala calidad para producir carburantes de alta calidad. Comprende al menos dos etapas de hidrotratamiento con separación intermedia de efluente de la primera etapa con hidrógeno a presión sensiblemente desprovisto de impurezas indeseables para el catalizador de segunda etapa, para eliminar particularmente una parte del H₂S formado, realizándose cada etapa con un bucle de reciclado de hidrógeno apropiado para esta etapa.

Este procedimiento permite poder seleccionar las presiones de funcionamiento de las dos etapas, tener en la segunda etapa un contenido muy bajo de contaminantes y en particular de H₂S y agua y poder utilizar en la segunda etapa un catalizador a base de metal noble o que comprende un metal noble en las mejores condiciones de utilización de este catalizador, mientras se conserva una eficacia energética elevada.

La presente invención se refiere también a la fracción hidrocarbonada sensiblemente desulfurada y opcionalmente parcialmente desaromatizada obtenida por medio del procedimiento de acuerdo con la invención y a cualquier carburante que contenga dicha fracción.

Definiciones y convenciones de acuerdo con la invención

Convencionalmente, se utilizará en la presente descripción y de acuerdo con la invención, las siguientes notaciones, definiciones y convenciones:

- ppm para partes por millón, expresado en peso.

- Convencionalmente se denominará presión de una etapa de la reacción a la presión a la salida del reactor (o del último reactor) de esta etapa. Convencionalmente, se denominará presión de un bucle de reciclado de gas rico en hidrógeno, a la presión en la aspiración del compresor de reciclado.

- El término "pureza", aplicado a un gas que contiene hidrógeno, se representa por las siglas "pur" que representarán un porcentaje molar de hidrógeno molecular: por ejemplo, una pureza pur₁ de 85 de un gas, significará que este gas contiene el 85% molar de hidrógeno (molecular). Convencionalmente, se denominará gas "rico en hidrógeno" o "hidrógeno" a un gas cuya pureza de hidrógeno molecular es superior a aproximadamente 50. Convencionalmente se denominará pureza de un bucle de reciclado de gas rico en hidrógeno (o pureza del gas de este bucle) a la pureza del gas en la aspiración del compresor del reciclado de este bucle.

- la expresión "bucle de reciclado" o "bucle de reciclado de hidrógeno", se aplica al reciclado de un gas rico en hidrógeno hacia un reactor, después de la separación gas/líquido aguas abajo de este reactor, y compresión del gas (o de una parte del gas) para permitir el reciclado. Por extensión se considera que un "bucle de reciclado" comprende también tuberías y equipos atravesados por el gas reciclado, opcionalmente mezclado con una fase líquida (como la carga). En particular, un bucle de reciclado, comprende al menos un compresor de reciclado, un reactor de hidrotratamiento, un matraz de separación gas/líquido aguas abajo de este reactor y/u opcionalmente la parte de una columna de

separación situada por debajo de la alimentación, si esta columna se sitúa sobre el circuito del gas reciclado; Un bucle de reciclado comprende por lo tanto las tuberías y equipos situados a lo largo del curso del gas reciclado; por lo tanto puede comprender también ramificaciones y derivaciones: por ejemplo, una parte del gas comprimido puede extraerse en contacto con el gas reciclado aguas arriba del reactor e introducirse en el reactor y/o una columna de separación en parte la intermedia para la utilización como gas de “quench” (de acuerdo con la terminología anglosajona, es decir de inmersión o de enfriamiento directo), o como gas de separación. La expresión “bucle de reciclado” se utiliza por lo tanto para calificar a un circuito cerrado que puede contener, aguas arriba del compresor de reciclado, ramificaciones y partes del circuito en paralelo y, a lo largo del curso del gas, estas partes se reagrupan generalmente aguas arriba del o de los compresores de reciclado de este bucle. Por el contrario, se excluye de la denominación “bucle de reciclado” circuitos abiertos, como circuitos sin reciclado o circuitos de evacuación de gas, por ejemplo circuitos de evacuación de gas extraído en un bucle de reciclado, tales como un excedente de gas o un gas de purga.

- la carga del procedimiento de acuerdo con la invención, representa a una corriente líquida de hidrocarburos que se suministra a una zona de hidrotratamiento, pero también a una corriente líquida recuperada aguas abajo de esta zona de hidrotratamiento que podrá por ejemplo calificarse como carga parcialmente desulfurada, incluso si esta carga parcialmente desulfurada es químicamente diferente de la carga inicial, debido particularmente a la eliminación del azufre de algunos compuestos, pero también a la saturación de una parte de los compuestos aromáticos y a la eliminación de una fracción de esta carga debido a la formación de productos ligeros gaseosos a nivel de las etapas de reacción, que no se recuperan en forma líquida.

- el término “hidrotratamiento” relativo al procedimiento de acuerdo con la invención se aplica al tratamiento de una carga hidrocarbonada a una presión de hidrógeno, estando la presión total comprendida entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 MPa, para realizar preferiblemente una y/o varias reacciones químicas del grupo compuesto por las siguientes reacciones: hidro-desulfuración, hidro-desnitrogenación, hidro-desmetalización (para eliminar uno o varios metales tales como particularmente vanadio, níquel, hierro, sodio, titanio, silicio, cobre) e hidro-desaromatización.

Técnica anterior

Ya se conocen procedimientos de hidrotratamiento con al menos dos etapas, siendo generalmente la primera etapa una etapa de desulfuración y la segunda (o última etapa) siendo una etapa de desulfuración aumentada, una etapa de desaromatización, o una combinación de desulfuración y desaromatización; cada etapa puede comprender uno o varios reactores, una o varias zonas (o lechos) catalíticos y utilizar catalizadores iguales o diferentes.

Los catalizadores utilizados en hidrotratamiento (hidrodesulfuración, y/o hidrodesmetalización, y/o hidrogenación, en particular de compuestos aromáticos, y/o hidrodesnitrogenación) comprenden generalmente un soporte mineral poroso, al menos un metal o compuesto por metal del grupo VIII de la clasificación periódica de los elementos (comprendiendo particularmente este grupo cobalto, níquel, hierro, rodio, paladio, platino, etc.) y al menos un metal o compuesto de metal del grupo VI B de dicha clasificación periódica (comprendiendo particularmente este grupo molibdeno, tungsteno, etc.).

La suma de los metales o compuestos metálicos, expresada en peso de metal con respecto al peso del catalizador final está a menudo comprendida entre el 0,5 y el 50% en peso.

La suma de los metales o compuestos de metales del grupo VIII, expresada en peso de metal con respecto al peso del catalizador final, está comprendida a menudo entre el 0,5 y el 15% en peso.

La suma de los metales o compuestos de metales del grupo VI B expresada en peso de metal con respecto al peso del catalizador final, está comprendida a menudo entre el 2 y el 30% en peso.

El soporte mineral puede comprender, de forma no limitante, uno de los siguientes compuestos: alúmina, sílice, circonio, óxido de titanio, magnesio o dos compuestos seleccionados entre los anteriores compuestos, por ejemplo, sílice-alúmina, o alúmina-circonio, o alúmina-óxido de titanio, o alúmina-magnesio, o incluso tres o más compuestos seleccionados entre los compuestos anteriores, por ejemplo, sílice-alúmina-circonio, o sílice-alúmina-magnesio.

El soporte también puede comprender, en parte o en su totalidad, una zeolita.

Un soporte utilizado habitualmente es la alúmina, o un soporte compuesto principalmente por alúmina (por ejemplo, del 80 al 100% de alúmina); dicho soporte puede comprender también uno o varios elementos o compuestos promotores diferentes, a base por ejemplo de fósforo, de magnesio, de boro, de silicio, o que comprende un halógeno. El soporte puede comprender por ejemplo del 0,01 al 20% en peso de B₂O₃, o de SiO₂, o de P₂O₅ o de un halógeno (por ejemplo cloro o flúor), o de 0,01 al 20% en peso de una asociación de varios de estos promotores.

Los catalizadores habituales son por ejemplo catalizadores a base de cobalto y molibdeno o bien de níquel y molibdeno o bien de níquel y tungsteno sobre un soporte de alúmina pudiendo comprender este soporte uno o varios promotores tales como los que se han mencionado anteriormente.

ES 2 292 537 T3

Se utiliza frecuentemente también otros catalizadores que comprenden al menos un metal noble o un compuesto de un metal noble, siendo este metal noble a menudo, rodio, paladio o platino y generalmente paladio o platino (o una mezcla de estos elementos, por ejemplo paladio y platino).

5 La cantidad de metal noble o de metales nobles está comprendida a menudo, para estos catalizadores, entre el 0,01 y aproximadamente el 10% en peso con respecto al catalizador final.

Estos catalizadores de tipo metal noble son generalmente más eficaces que los catalizadores llamados convencionales, particularmente en hidrogenación, y permiten funcionar a temperaturas más bajas y con volúmenes catalíticos
10 más reducidos. Sin embargo son más costosos y más sensibles a las impurezas.

Las condiciones de funcionamiento que pueden utilizarse en hidrotratamiento las conocen bien los especialistas en la técnica: La temperatura está comprendida típicamente entre aproximadamente 200 y aproximadamente 460°C.

15 La presión total está comprendida típicamente entre aproximadamente 1 MPa y aproximadamente 20 MPa, generalmente entre 2 y 20 MPa, preferiblemente entre 2,5 y 18 MPa, y muy preferiblemente entre 3 y 18 MPa.

La velocidad espacial horaria global de la carga líquida para cada etapa catalítica está comprendida típicamente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 12 y generalmente entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente
20 10.

La pureza de hidrógeno del bucle de reciclado está comprendida típicamente entre 50 y 100.

La cantidad de hidrógeno con respecto a la carga líquida está, para cada etapa catalítica, comprendida típicamente
25 entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1200 Nm³/m³ y a menudo comprendida entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000 Nm³/m³ a la salida del reactor.

Se encontrarán otros elementos unidos a las condiciones de funcionamiento, a las técnicas de depuración de los gases y a los catalizadores utilizados en hidrotratamiento en los documentos de patentes publicados y particularmente,
30 a título no limitante, en los documentos o patentes mencionados en la presente descripción, en particular en la solicitud de patente europea EP A 1 063 275, páginas 5 y 6.

Para el empleo de la invención, y para cada reactor de hidrotratamiento, el especialista en la técnica podrá utilizar uno o varios catalizadores y condiciones de funcionamiento expuestas en los documentos de la técnica anterior,
35 particularmente los que se resumen en esta solicitud. El procedimiento de la invención no está sin embargo vinculado a un catalizador de hidrotratamiento particular o a condiciones de funcionamiento particulares, pero puede utilizarse con cualquier catalizador (o catalizadores) de hidrotratamiento y cualquier condición de funcionamiento de hidrotratamiento ya conocidas por el especialista en la técnica o que se pondrán a punto o se conocerán en el futuro.

La patente US 6 221 239 describe el encadenamiento de un hidrotratamiento con separación de productos con vapor, y una hidrodesaromatización. La separación es una separación convencional con vapor de agua. La presión y las condiciones de funcionamiento del separador, particularmente la presión de funcionamiento, no se especifican y pueden considerarse por lo tanto que se trata de un separador convencional de productos de hidrotratamiento. Dicho separador de H₂S, típicamente dispuesto a la salida de una unidad de hidrotratamiento funciona a una presión
45 relativamente baja, convencionalmente de aproximadamente 0,5 a 1,2 MPa para favorecer la separación y evitar cualquier condensación de agua en el propio separador. Los separadores de hidrotratamiento funcionan también a una presión relativamente baja, para poder utilizar menos vapor y por otro lado vapor a presión baja o medio relativamente menos caro que el vapor a alta presión. Una variante típica de instalación de acuerdo con este procedimiento presenta por lo tanto el encadenamiento de dos unidades sucesivas: un hidrotratamiento con su separación de H₂S con vapor y después una unidad de desaromatización, teniendo cada unidad su bucle de reciclado de hidrógeno. Este procedimiento emplea catalizadores específicos para las dos unidades entre los cuales un catalizador a base de metal noble.

55 Este procedimiento permite obtener una desulfuración y una desnitrificación, aumentada a la salida de la primera sección de la reacción y utilizar un catalizador de metal noble para la reacción de hidrogenación. Permite también tener una pureza de hidrógeno elevada en la sección de hidrogenación, permitiendo opcionalmente la separación con vapor, una eliminación de hidrocarburos ligeros además de H₂S. Sin embargo presenta varios inconvenientes:

60 El primero está unido a la eficacia energética que no es óptima ya que se utiliza vapor de agua para la separación, vapor que es preciso producir con un consumo energético notable y después condensarlo.

Además, el catalizador que comprende un metal noble o compuesto por un metal noble no se utiliza en condiciones ideales: la separación con vapor conduce a contenidos de agua notables en el líquido separado; ahora bien el contenido de agua debe minimizarse ya que el agua es típicamente desfavorable para la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento de este tipo.
65

La utilización de un separador de baja presión necesita bombear el producto separado con una presión diferencial elevada. Por otro lado se necesita recalentar la carga del separador a una temperatura de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 200 a 300°C (en un encadenamiento de dos unidades de hidrotratamiento, el efluente de cada unidad se enfría típicamente a aproximadamente 50°C). Esto requiere la instalación de numerosos intercambiadores.

Se conocen por otro lado patentes que se refieren a procedimientos de hidrotratamiento con dos o más etapas integradas con separación intermedia de H₂S con hidrógeno a alta presión, permitiendo estos procedimientos funcionar con una segunda y/o última etapa con un contenido de H₂S muy bajo:

La patente US 5 114 562 describe un procedimiento de hidrotratamiento de un destilado medio en al menos dos etapas consecutivas para producir fracciones hidrocarbonadas desulfuradas y desaromatizadas que comprende una primera etapa de hidrodesulfuración cuyo efluente se envía a una zona de separación con hidrógeno para eliminar el hidrógeno sulfurado que contiene. La fracción desulfurada obtenida de este modo se envía a una segunda zona de reacción, particularmente de hidrogenación que comprende al menos dos reactores en serie, en los cuales se hidrogenan los compuestos aromáticos. La zona de separación no comprende reflujo; los hidrocarburos ligeros arrastrados a la parte superior del separador y que se reciclan con hidrogenación y después hidrodesulfuración, reducen la presión parcial de hidrógeno necesaria para la reacción. Este procedimiento utiliza un bucle de reciclado único lo que conduce a uniformar sensiblemente la pureza de hidrógeno, en particular el contenido de hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (C₁, C₂, C₃, C₄) en diferentes zonas de la reacción y a utilizar para estas zonas presiones de funcionamiento bastante cercanas.

La patente US 5 110 444 describe un procedimiento que comprende el hidrotratamiento de un destilado medio en al menos tres etapas distintas. El efluente obtenido en la primera etapa de hidro-desulfuración se envía a una zona de separación con hidrógeno para eliminar el hidrógeno sulfurado que contiene. La fracción líquida desulfurada obtenida se envía a una primera zona de hidrogenación cuyo efluente se envía a su vez a una segunda zona de separación diferente de la primera. Finalmente la parte líquida obtenida en la segunda zona de separación se envía a una segunda zona de hidrogenación. La zona de separación no comprende reflujo y los hidrocarburos ligeros arrastrados a la parte superior del separador se reciclan también con hidrodesulfuración, lo que conlleva a una disminución de la presión parcial de hidrógeno en esta etapa. Este procedimiento utiliza por lo tanto un bucle de reciclado único, con las mismas consecuencias que para la patente mencionada anteriormente.

La solicitud de patente EP A 1 063 275 describe un procedimiento de hidrotratamiento de una carga hidrocarbonada que comprende una etapa de hidrodesulfuración, etapa en la cual el efluente parcialmente desulfurado se envía a una zona de separación con hidrógeno y después a una etapa de hidrotratamiento que permite obtener un efluente parcialmente desaromatizado y sensiblemente desulfurado. En este procedimiento, el efluente gaseoso obtenido en la etapa de separación se enfría a una temperatura suficiente para formar una fracción líquida que se reenvía a la parte superior de la zona de separación. La presión de las etapas de hidrodesulfuración e hidrotratamiento está comprendida entre 2 MPa y 20 MPa. No se sugiere ninguna ventaja al operar a presiones diferentes, más altas o más bajas en una de estas dos etapas.

Por otro lado se ha sugerido la utilización de uno o dos compresores de reciclado, aspirando estos dos compresores gases de reciclado procedentes de una tubería común, aspirando uno de los dos compresores el gas después de una operación de secado y desulfuración.

Debido a su origen común (circulación por una tubería común), los gases que alimentan a estos dos compresores, tienen composiciones sensiblemente idénticas en lo que se refiere a sus contenidos de hidrocarburos ligeros (C₁, C₂, C₃, C₄). El procedimiento descrito de este modo utiliza por lo tanto dos bucles de reciclado que se mezclan a nivel de una tubería común, lo que puede ser similar a un bucle de reciclado único y conduce también a uniformizar la pureza del gas de reciclado a nivel de las diferentes zonas de reacción, y a utilizar presiones relativamente cercanas.

Se conocen también en la patente US 5.976.354, un procedimiento de hidrorrefinado de una fracción para la producción de un aceite lubricante. Este procedimiento utiliza como variante dos hidrotratamientos, de los cuales la segunda utiliza un catalizador con metal noble, separados por una separación intermedia con hidrógeno a presión para eliminar H₂S y NH₃. Este procedimiento se presenta como un perfeccionamiento de los procedimientos en dos etapas con una separación intermedia atmosférica y emplea además la utilización de un bucle de hidrógeno común. Utiliza además una etapa de desparafinado catalítico.

Todos estos procedimientos de hidrotratamiento con separación intermedia con hidrógeno a presión presentan elementos comunes: la separación se realiza con hidrógeno (típicamente pobre en o exento de agua); el hidrógeno después de la separación se recicla en un bucle de hidrógeno, lo que conduce a utilizar una separación a presión elevada (la del bucle de hidrógeno) y permite no despresurizar sensiblemente el efluente líquido de la primera etapa antes de la separación. Las dos etapas de hidrotratamiento se integran por otro lado fuertemente con un bucle de hidrógeno común o en mezcla (mezcla del hidrógeno de los diferentes circuitos).

En comparación con el procedimiento de la patente US 6 221 239, estos procedimientos presentan varias ventajas: no se consume vapor de agua para la separación; no se introduce agua suplementaria en el líquido separado; no se necesita bomba o solamente se necesita una bomba a presión diferencial relativamente reducida para transferir el líquido separado.

ES 2 292 537 T3

Por el contrario también presentan inconvenientes:

5 El bucle de hidrógeno integrado conduce a la utilización de presiones cercanas para las dos (o varias) etapas de la reacción e impide optimizar de forma independiente las presiones de funcionamiento en función de las especificaciones requeridas por el producto final. Para la modificación de unidades existentes (cuya presión de funcionamiento no pueda modificarse), la adición de una etapa de reacción y de un reactor suplementario para obtener un producto con especificaciones más rigurosas, obliga a concebir y aumentar esta etapa y este reactor a una presión cercana a la unidad existente, a veces alejada de la presión óptima.

10 Por otro lado, cuando se utiliza en la etapa a3) un catalizador sensible de impurezas, el bucle de reciclado integrado o mezclado conduce a tratar con medios costosos el hidrógeno de este bucle para eliminar sus impurezas o a utilizar un tratamiento menos costoso y a aceptar restos de impurezas y condiciones de utilización no óptimas para el catalizador.

15 Finalmente el bucle de reciclado integrado o mezclado conduce a la presencia de hidrocarburos ligeros en el gas de reciclado de todas las etapas de reacción, mientras que estos hidrocarburos solamente se producen generalmente en gran cantidad durante la primera etapa de desulfuración. Esto conduce a rebajar la pureza del hidrógeno y la presión parcial de hidrógeno (molecular), lo que reduce la velocidad de las reacciones de hidrotratamiento.

20 El procedimiento de separación con vapor de agua, por un lado, y los procedimientos integrados con separación intermedia con hidrógeno a presión por otro lado, no tienen la misma lógica técnica y no son combinables: en efecto, no se puede ni separa a la vez con vapor y con hidrógeno, ni realizar esta separación a la vez a alta y a baja presión, ni utilizar a la vez un procedimiento no integrado y un procedimiento muy integrado.

25 Los solicitantes han descubierto sin embargo de forma sorprendente que es posible emplear un procedimiento que tenga las ventajas de los procedimientos descritos anteriormente sin que tenga los inconvenientes. El procedimiento de acuerdo con la invención, permite particularmente:

- poder optimizar de forma independiente las presiones de funcionamiento de las diferentes etapas de reacción.
- 30 - tener una eficacia energética elevada, no siendo necesario consumir vapor para la separación intermedia entre etapas de reacción con típicamente un enfriamiento y/o un recalentamiento limitados del producto entre las dos etapas de reacción (aguas arriba/aguas abajo de la columna de separación).
- poder realizar la separación sin despresurización notable sin necesitar una bomba de recogida de líquido separado a presión diferencial elevada,
- 35 - poder obtener un gas de reciclado sensiblemente desprovisto de impurezas tales como particularmente H₂S y/o H₂O en la segunda etapa de la reacción y por lo tanto poder utilizar en condiciones óptimas catalizadores de alto rendimiento sensibles a las impurezas y esto sin tratamiento muy costoso de la totalidad del hidrógeno que se suministra en la etapa en cuestión,
- 40 - poder reducir en gran medida la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en el gas de reciclado que se suministra en la segunda etapa de reacción, lo que aumenta la pureza de este gas y la actividad catalítica.

45 Descripción

Una carga típica del procedimiento de acuerdo con la invención es una carga de destilados medios. En la presente descripción, la expresión destilado medio, representa fracciones hidrocarbonadas que entran en ebullición en el intervalo de aproximadamente 130°C a aproximadamente 410°C, generalmente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 375°C y por ejemplo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 370°C. Una carga de destilados medios también puede comprender una fracción de gasóleo o diesel o diseñarse para una de estas denominaciones.

55 El procedimiento de la presente invención también puede encontrar una aplicación en el tratamiento de fracciones hidrocarbonadas, particularmente de destilación directa, que tienen un punto de ebullición situado en el intervalo de las naftas: puede utilizarse para producir fracciones hidrocarbonadas utilizables como disolvente o como diluyente que contienen preferiblemente un contenido reducido de compuestos aromáticos y/o azufrados. El término nafta designa una fracción hidrocarbonada que varía entre hidrocarburos que tienen cinco átomos de carbono e hidrocarburos que tienen un punto de ebullición final de aproximadamente 210°C.

60 El procedimiento también puede utilizarse para el hidrotratamiento y la desulfuración de gasolina, en particular de gasolina procedente de una unidad de craqueo catalítico fluido (unidad cuyo procedimiento se conoce con la denominación FCC), o de otras fracciones de gasolina procedentes por ejemplo de unidades de coquefacción, viscorreducción o hidroconversión de residuos, el término gasolina designa una fracción hidrocarbonada procedente de una unidad de craqueo, que entra en ebullición entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 210°C.

65 Otra carga posible es queroseno, el término queroseno designa una fracción hidrocarbonada que entra en ebullición en el intervalo de aproximadamente 130°C a 250°C.

ES 2 292 537 T3

El procedimiento de acuerdo con la invención también puede utilizarse para el hidrotratamiento de fracciones más pesadas tales como los destilados al vacío que entran en ebullición en el intervalo de aproximadamente 370°C a 565°C.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención también puede utilizarse para el hidrotratamiento de fracciones más pesadas que el destilado al vacío, en particular las fracciones de aceite desasfaltado.

10 La expresión aceite desasfaltado representa a una fracción que entra en ebullición por debajo de aproximadamente 565°C (o a una temperatura ligeramente más baja, tal como aproximadamente 525°C) obtenida por desasfaltado de un residuo pesado, por ejemplo de residuo al vacío con un disolvente de tipo propano, butano, pentano, gasolina ligera o cualquier otro disolvente apropiado conocido por el especialista en la técnica.

15 El procedimiento puede utilizarse finalmente para el hidrotratamiento de una fracción hidrocarbonada más grande, resultante, por ejemplo (no limitante) de una mezcla de al menos de al menos dos de las fracciones definidas anteriormente.

También pueden utilizarse cargas residuales, por ejemplo residuo al vacío, que entran en ebullición por debajo de aproximadamente 565°C y que comprenden asfaltenos no vaporizables.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

- una primera etapa a1) de hidrotratamiento en la que se hace pasar la carga e hidrógeno en exceso en un primer catalizador de hidrotratamiento para convertir en H₂S al menos una parte del azufre contenido en la carga,

- aguas abajo de la etapa a1), una etapa a2) de separación de la carga al menos parcialmente desulfurada en la etapa a1), en una columna a presión, preferiblemente con un reflujo líquido y con al menos un gas de separación rico en hidrógeno, para producir al menos un efluente gaseoso de separación rico en hidrógeno y al menos un efluente líquido de separación, estando el efluente gaseoso de separación al menos en parte comprimido y reciclado a la entrada de la primera etapa a1) por medio de un primer bucle de reciclado REC1,

- aguas abajo de la etapa a2), una segunda etapa de hidrotratamiento a3) en la que se hace pasar el efluente líquido de separación y el hidrógeno en exceso en un segundo catalizador de hidrotratamiento (diferente o igual al primero), estando el efluente de esta etapa a3) fraccionado, en una etapa de separación gas/líquido a4), en una fracción gaseosa rica en hidrógeno y una fracción líquida hidrotratada, estando dicha fracción gaseosa rica en hidrógeno al menos en parte comprimida y reciclada a la entrada de la etapa a3) por medio de un segundo bucle de reciclado REC2, separado del bucle REC1.

40 Por bucle separado, se entiende que los dos bucles son diferentes (a diferencia de un único bucle que alimenta en paralelo o en serie a las diferentes etapas de hidrotratamiento), que comprenden medios de comprensión de gas de reciclado diferentes y que no tienen parte común ni punto común ni se reúnen y mezclan los gases de reciclado que se suministra a los dos bucles; por otro lado esto no excluye uniones entre los dos bucles tales como una o varias tuberías de evacuación de gas de purga de un bucle hacia el otro bucle.

45 Si la evacuación del gas de purga se realiza del bucle REC2 hacia el bucle REC1, no es necesario tratar este gas de purga, ya que el contenido de impurezas en particular de H₂S es reducido, ya que la etapa de hidrotratamiento a1) se desarrolla a menudo con un contenido de H₂S notable.

50 Si la evacuación de gas de purga se realiza del bucle REC1 hacia el bucle REC2, es preferible hacer de este modo que este gas de purga no introduzca una cantidad muy grande de impurezas indeseables en el bucle REC2. Podrá realizarse generalmente un tratamiento de este gas de purga (solo u opcionalmente en mezcla de otra corriente de gas de reciclado) para eliminar particularmente la mayor parte del H₂S contenido en este gas de purga y opcionalmente agua si el catalizador de la segunda etapa es muy sensible al agua. A continuación en esta solicitud se proporcionan ejemplos de dichos tratamientos.

55 Siendo el caudal de un gas de purga generalmente relativamente reducido con respecto al caudal de un bucle de reciclado, el tratamiento de este eventual gas de purga (del bucle REC1 hacia el bucle REC2) solamente se aplica a un caudal de gas reducido (típicamente inferior al 50% e incluso generalmente al 30% del caudal de cada uno de los bucles de reciclado REC1 y REC 2, (caudal medido por convención al nivel del compresor de reciclado).

60 De acuerdo con una realización preferida, el bucle REC2 recibe hidrógeno independientemente del bucle REC1, por una o varias corrientes de hidrógeno exclusivamente constituida(s) por corriente(s) de hidrógeno complementario externo(s) al bucle REC1. Esto permite obtener en el bucle REC2 un gas de reciclado que tiene gran pureza.

65 De este modo en el procedimiento de acuerdo con la invención, el bucle REC2 no es común, no tiene parte común y no tiene punto de mezcla con el bucle REC 1 que reúna los dos gases de reciclado. En una realización preferida, en la que bucle REC2 se alimenta de hidrógeno independientemente del bucle REC1, éste no está contaminado con los compuestos que pueden encontrarse en el bucle REC1.

La ausencia de punto de mezcla permite también desacoplar las presiones de los dos bucles y adaptar particularmente la presión del segundo bucle en función de las necesidades. Esto presenta una ventaja para conseguir especificaciones rigurosas, que puede necesitar en algunos casos, por ejemplo con cargas de muy baja calidad, presiones relativamente elevadas en una de las etapas de hidrot ratamiento (particularmente la última), pero no necesariamente en las dos etapas. Puede utilizarse por ejemplo una presión en la etapa a3) superior a la de la etapa a1) en al menos 1,2 MPa.

Sin embargo en otros casos, puede utilizarse para la segunda etapa una presión relativamente cercana a la de la primera etapa, por ejemplo una presión superior o igual a la de la primera etapa en aproximadamente 0 a 1,2 MPa o incluso una presión inferior a la de la primera etapa.

El desacoplado de los dos bucles, en combinación con la separación, permite también eliminar del bucle REC2 contaminantes que no están presentes en cantidad notable más que solamente en una parte del reciclado (bucle REC1) y utilizar catalizadores de alto rendimiento más sensibles a algunos contaminantes en la segunda o en la última etapa de hidrot ratamiento sin que estos contaminantes se reintroduzcan en la segunda o última etapa de hidrot ratamiento mediante un gas de reciclado común o mezclado para las dos etapas. En el caso en el que se utiliza una evacuación del gas de purga del primer bucle REC1 hacia el segundo bucle REC2, el tratamiento de depuración de este gas de purga (eliminación de H₂S y opcionalmente del agua) tiene un coste limitado muy inferior al coste del tratamiento de la totalidad del gas de reciclado del bucle REC2, debido al que el caudal de este gas de purga es típicamente relativamente reducido (por ejemplo, de cómo máximo el 50% y particularmente de cómo máximo el 30% del caudal del gas de uno cualquiera de los dos bucles).

La columna de separación, que funciona preferiblemente a una presión (en la parte superior de la columna) cercana a la presión de la etapa a1) (por ejemplo una presión inferior a la de la etapa a1) en aproximadamente 0 a 1MPa, y preferiblemente en aproximadamente 0 a 0,6 MPa), permite esencialmente realizar una eliminación de compuestos indeseables en la segunda etapa de la reacción: puede realizarse, utilizando un gas de separación rico en hidrógeno y sensiblemente libre de contaminantes: H₂S, NH₃, (y opcionalmente H₂O), una separación de estos contaminantes y eliminarlos sensiblemente del producto de fondo de la columna (el efluente líquido de separación), antes de alimentar a la segunda etapa de reacción.

El grado de hidrodesulfuración de la etapa a1) y la eficacia de la separación (unida al número de placas teóricas de la columna) se ajustan preferiblemente para que el contenido de H₂S en el bucle REC2 esté limitado, por ejemplo en menos de 1 000 ppm, o incluso de 200 ppm. Los contenidos preferidos, en particular si no se utiliza un catalizador torresistente, son generalmente inferiores a 100 ppm, incluso a 50 ppm. Los contenidos más preferidos son inferiores a 10 ppm y en particular inferiores a 5 ppm. En el caso en el que se utiliza en la segunda etapa de reacción un catalizador resistente al azufre podemos tener sin embargo más de 500 ppm o incluso más de 1 000 ppm de H₂S en el bucle REC2.

La zona de agotamiento (o de separación del líquido de la alimentación) de la columna de separación (es decir, la zona situada por debajo de la alimentación) puede tener por ejemplo una eficacia correspondiente de 3 a 60 mesetas teóricas, generalmente de 5 a 30 mesetas teóricas y a menudo de 8 a 20 mesetas teóricas, comprendiendo los límites.

Una realización preferida de la etapa a2) de separación consiste en utilizar una columna de separación que comprende también una zona de rectificación de los vapores de separación (zona situada por encima de la alimentación) con un reflujo líquido (sensiblemente en la parte superior de la zona de rectificación). La rectificación permite hacer refluir hacia el fondo de la columna sensiblemente todos los productos líquidos, u opcionalmente principalmente productos relativamente pesados, azufrados difíciles de desulfurar, de acuerdo con diferentes variantes del procedimiento de acuerdo con la invención, que se especifican a continuación. Esto permite recuperar y someter a la segunda etapa de hidrot ratamiento todos los compuestos para los que se busca un hidrot ratamiento aumentado complementario.

El número de mesetas teóricas de la zona de rectificación está comprendido generalmente entre 1 y 30, preferiblemente entre 2 y 20 y muy preferiblemente entre 5 y 14 comprendiendo los límites.

De forma preferida, el efluente total del reactor de la etapa a1) se suministra a la columna de separación, estando el gas contenido en el efluente del reactor sometido también a la rectificación por medio del reflujo líquido. Sin embargo se puede, sin alejarse del marco de la invención, separar previamente el gas contenido en el efluente del reactor de la etapa a1), aguas arriba de la columna de separación.

Preferiblemente, solamente se enfría parcialmente el efluente de la etapa de reacción a1) antes de entrar en la columna de separación. La temperatura de entrada en la columna de separación es generalmente de al menos 140°C, a menudo de al menos 180°C y frecuentemente está comprendida entre 180°C y 390°C.

Preferiblemente, el reflujo líquido se obtiene por enfriamiento y condensación parcial de los vapores de la parte superior de la columna y después separación de la corriente refrigerada en un matraz separador de gas/líquido o matraz separador a reflujo. De forma preferida, se enfrían estos vapores a una temperatura inferior o igual a 80°C, por ejemplo a 50°C o incluso a una temperatura más baja. El gas refrigerado obtenido a partir de este matraz de reflujo, constituye un "efluente gaseoso de separación" que puede tratarse opcionalmente y después se comprime y típicamente se recicla.

ES 2 292 537 T3

De acuerdo con una primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención, se reenvía a la columna de separación sensiblemente la totalidad de la fase líquida de hidrocarburos relativamente ligeros, como reflujo interno y por lo tanto no se produce efluente líquido ligero de separación a nivel del matraz de reflujo, u opcionalmente una cantidad muy reducida generalmente inferior al 10% en peso de la carga inicial, por ejemplo una cantidad reducida de nafta o de otros productos ligeros, a menudo generados durante la primera etapa a1).

En esta primera variante, se busca típicamente maximizar la cantidad de efluente líquido de separación, recuperado en el fondo de la columna y evitar que los compuestos que entran en ebullición en el intervalo de destilación buscado no salgan de la parte superior de la columna, ya sea en forma de efluente líquido ligero de separación o con el efluente gaseoso de separación. Se utiliza por lo tanto preferiblemente una temperatura relativamente baja a nivel del matraz de reflujo.

El efluente líquido de separación representa entonces, en esta primera variante, preferiblemente al menos el 90% en peso y a menudo aproximadamente el 95% en peso o más de la carga inicial.

El objetivo buscado en esta primera variante es someter la mayor cantidad posible de producto que entra en ebullición en el intervalo de destilación buscado, a la segunda etapa de hidrotratamiento a3) con el objetivo principal, generalmente, de realizar una hidrodesaromatización grande a nivel de esta segunda etapa, aplicada a la mayor parte posible de la fracción tratada, típicamente para aumentar de forma máxima el número de cetano. La etapa a3) realiza sin embargo también una desulfuración más aumentada de la carga. Para realizar este objetivo principal de una hidrogenación aumentada en la segunda etapa de la reacción se utiliza por lo tanto generalmente en la etapa a3) uno o varios catalizadores muy eficaces de hidrogenación, y particularmente, preferiblemente un catalizador que comprende un metal noble o un compuesto de metal noble, seleccionado entre el grupo compuesto por paladio y platino, por ejemplo de tipo platino en alúmina o de tipo platino/paladio en alúmina.

En el primer caso (catalizador de platino de la etapa a3)), se realiza preferiblemente una desulfuración aumentada en la etapa a1) por ejemplo a aproximadamente 100 ppm de azufre o preferiblemente a aproximadamente 50 ppm y por ejemplo a aproximadamente 10 ppm e incluso menos, para limitar la cantidad de azufre residual en la etapa a3) debido a la gran sensibilidad de este catalizador al azufre. Puede utilizarse por ejemplo un catalizador de tipo níquel/molibdeno en alúmina en la etapa a1). El esquema del procedimiento de acuerdo con la invención permite también, con el bucle REC2 separado del bucle REC1, eliminar casi toda el agua a nivel de la columna de separación (con una separación preferida con hidrógeno complementario típicamente con un contenido en agua prácticamente nulo) sin reintroducir agua a nivel del bucle REC2. A menudo se obtiene un contenido de agua muy bajo (por ejemplo menos de aproximadamente 200 ppm, a menudo menos de 100 ppm y generalmente menos de 10 ppm), lo que es favorable para la actividad del catalizador de platino. Cuando se utiliza un gas de purga en el bucle REC1 hacia el bucle REC2, es muy a menudo preferible eliminar, con un catalizador de platino, el H₂S de este gas de purga y deshidratarlo antes de introducirlo en el bucle REC2.

En el segundo caso (catalizador de platino/paladio de la etapa a3)), se realiza opcionalmente una desulfuración menos aumentada en la etapa a1) a aproximadamente 100 ppm o preferiblemente aproximadamente 500 ppm y por ejemplo aproximadamente 100 ppm de azufre o con un contenido compatible con una buena eficacia del catalizador del platino/paladio utilizado. Puede utilizarse por ejemplo un catalizador de tipo cobalto/molibdeno en alúmina en la etapa a1). Un contenido en agua mayor que en el caso anterior es aceptable en la etapa a3) pero en la práctica puede obtenerse una eliminación de agua casi total fácilmente mediante separación con hidrógeno complementario. Cuando se utiliza un gas de purga del bucle REC1 hacia el bucle REC2 y un catalizador de platino/paladio en la etapa a3), es preferible a menudo eliminar el H₂S de este gas de purga y/o deshidratarlo antes de introducirlo en el bucle REC2.

Finalmente también puede utilizarse en la etapa a3) un catalizador convencional (por ejemplo, de tipo níquel/molibdeno en alúmina), menos sensible a las impurezas pero de menor rendimiento.

Las temperaturas de alimentación de la columna de separación utilizables en esta primera variante están comprendidas típicamente entre aproximadamente 140 y aproximadamente 270°C, y preferiblemente entre 180 y 250°C.

En los ejemplos (1 y 2) se proporcionan dos casos de funcionamiento típicos de acuerdo con la primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención, utilizable particularmente para realizar una desulfuración aumentada de destilados medios, se busca por el contrario producir un efluente ligero de separación en gran cantidad (típicamente entre el 10 y el 70%, particularmente entre el 20 y el 60% en peso con respecto a la carga inicial), que se evacua directamente hacia aguas abajo (es decir sin hidrotratamiento complementario). Se seleccionan los parámetros de concepción y las condiciones de funcionamiento para que este efluente líquido ligero de separación, así como el reflujo líquido, que es típicamente de igual composición, constituya un producto con un contenido muy bajo de azufre (orgánico) para las especificaciones necesarias (menos de 50 ppm, a menudo menos de 30 ppm, o incluso menos de 10 ppm, por ejemplo de aproximadamente 5 ppm de azufre). La severidad de la desulfuración de la primera etapa de reacción a1) debe adaptarse a este contenido de azufre muy bajo buscado para un efluente líquido ligero de separación. Se selecciona a menudo un punto del 95% en peso destilado del efluente líquido ligero de separación entre preferiblemente 200 y 315°C y preferiblemente entre 235 y 312°C para evitar sen-

siblemente la presencia de fracciones pesadas de la carga, que en numerosos casos comprenden productos azufrados relativamente refractarios a la desulfuración, por ejemplo dibenzotiofenos, que se hacen refluir al fondo de la columna.

En esta segunda variante, la segunda etapa de la reacción tiene generalmente como objeto principal una desulfuración aumentada de las fracciones pesadas de la carga. Típicamente, el efluente líquido de separación, (carga de la etapa a3)) tiene un contenido de azufre notable, por ejemplo comprendido entre 50 y 2000 ppm y a menudo entre 100 y 1000 ppm, generalmente entre 100 y aproximadamente 500 ppm. El interés principal de la producción y de la evacuación de un efluente ligero de separación en gran cantidad, de acuerdo con esta segunda variante, es que éste reduce en gran medida el caudal de la carga de la segunda etapa de reacción a3), cuyo volumen lo necesita el reactor de esta etapa.

Los catalizadores más apropiados para la etapa a3) de esta última variante del procedimiento de acuerdo con la invención son los catalizadores adaptados para una desulfuración profunda, particularmente los catalizadores de tipo platino/paladio en alúmina. También pueden utilizarse catalizadores convencionales por ejemplo de tipo níquel/molibdeno en alúmina o incluso otros catalizadores que pueden realizar una desulfuración final (al mismo tiempo, y de forma general, que parte de la desaromatización de la fracción pesada de la carga, que procede de la etapa a3)).

Para esta segunda variante, puede realizarse también, en el caso en el que se utiliza un gas de purga del bucle REC1 hacia el bucle REC2 un tratamiento de eliminación de H₂S y/o de deshidratación de este gas de purga antes de suministrarlo al bucle REC2.

Las temperaturas de alimentación de la columna de separación utilizables en esta segunda variante están comprendidas típicamente entre aproximadamente 220 y aproximadamente 390°C, preferiblemente entre 270 y 390°C y muy preferiblemente entre 305 y 390°C, por ejemplo entre aproximadamente 315 y 380°C. Preferiblemente se utiliza la temperatura de alimentación de la columna de separación que tiene una desviación eventual de temperatura de como máximo 90°C, y generalmente de como máximo 70°C con la temperatura de salida de la primera etapa de la reacción a1). Generalmente, se alimenta la columna de separación después de un enfriamiento limitado (de como máximo 90°C y a menudo como máximo 70°C) o sin enfriamiento del efluente del reactor de la etapa a1).

Esta variante del procedimiento de acuerdo con la invención es el objeto de una solicitud de patente diferente, presentada de forma simultánea con la presente solicitud.

Las dos variantes descritas anteriormente no son limitantes y el procedimiento de acuerdo con la invención también puede utilizarse de acuerdo con otras variantes y/o objetivos de hidrotratamiento y/o catalizadores y/o condiciones de funcionamiento. En particular el (o los catalizadores) utilizables en la etapa a1) no se limitan a los catalizadores convencionales de tipo cobalto/molibdeno o níquel/molibdeno en alúmina; y el (o los catalizadores) utilizables en la etapa a3) no se limitan a los catalizadores de tipo platino en alúmina o platino/paladio en alúmina o níquel/molibdeno en alúmina. El procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse con cualquier tipo de catalizador de hidrotratamiento.

Para la elección de las condiciones de funcionamiento adaptadas para cada etapa, y particularmente condiciones de desulfuración aumentada en la primera etapa a1), pueden utilizarse condiciones estrictas: velocidad espacial = VVH reducida, temperatura elevada, presión parcial de hidrógeno elevada, catalizador adaptado para la carga y a condiciones estrictas. Las condiciones de funcionamiento adecuadas y la selección de un catalizador adecuado, dependen en gran medida de la carga tratada, pero también pueden determinarse fácilmente, para una carga dada, por el especialista en la técnica.

De este modo las realizaciones de las variantes del procedimiento pueden ser muy diversas:

Por ejemplo, puede reciclarse también en la entrada de la columna de separación (para controlar particularmente su temperatura de entrada) otra parte de la fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera que se recupera en el matraz de reflujo. Si se recicla una parte de la fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera en la entrada de la etapa 1 no nos alejaremos del marco de la invención.

También se puede realizar, para la segunda variante del procedimiento, el enfriamiento de los vapores de la parte superior de la columna en dos tiempos:

- un primer enfriamiento con condensación parcial de los vapores de la parte superior de la columna, seguido de una separación gas/líquido en un matraz de reflujo y por ejemplo, reenvío a la columna de la totalidad del líquido condensado, siendo la temperatura de este matraz por ejemplo de 70 a 250°C y tal que una cantidad notable de hidrocarburos permanezcan contenidos en el gas que se obtiene de este matraz separador,

- un enfriamiento complementario del gas obtenido de este último matraz separador, con o sin contacto con un líquido (por ejemplo la fracción líquida hidrotratada) capaz de absorber los hidrocarburos ligeros, para condensar y evacuar el efluente líquido ligero de separación, en solitario o en forma de mezcla.

Los caudales del reflujo líquido y del gas de separación utilizables dependen en gran medida de muchos parámetros, incluyendo por ejemplo particularmente la temperatura de alimentación de la columna de separación. Estos parámetros

podrán seleccionarse preferiblemente de forma coordinada. Se utilizará generalmente un caudal de gas de separación comprendido entre 2,5 y 520 Nm³/m³ de carga suministrada en la etapa a1) y a menudo comprendida entre 5 y 250 Nm³/m³ de carga suministrada en la etapa a1). Preferiblemente, este caudal corresponderá a un caudal de hidrógeno comprendido entre el 5 y el 150% y preferiblemente entre el 10 y el 100% del caudal de hidrógeno consumido en la etapa a1) (suponiendo que se consume todo el hidrógeno del gas de separación). La cantidad de reflujo líquido estará comprendida generalmente entre 0,05 y 1,2 kg/kg; y a menudo comprendida entre 0,15 y 0,6 kg/kg de carga suministrada en la etapa a1). Los caudales apropiados de gas de separación y de reflujo líquido podrán determinarse fácilmente por el especialista en la técnica para las condiciones de separación deseadas, mediante la simulación del fraccionamiento por ordenador.

De acuerdo con una disposición opcional preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se inyecta agua de lavado en los vapores de la parte superior de la columna de separación, aguas arriba del intercambiador de refrigeración (y/o de un aero-refrigerador), para captar los compuestos nitrogenados, por ejemplo amoníaco y sulfuro de amonio formados en el reactor; la fase acuosa que contiene una gran parte de estos compuestos indeseables se recupera preferiblemente cadena abajo en un matraz separador gas/líquido, que también hace las veces de decantador, y se evacua.

El procedimiento de acuerdo con la invención también puede emplearse con diversas modificaciones y de acuerdo con diversas realizaciones.

En la variante del procedimiento en la que se produce un efluente líquido ligero de separación, se desea muy preferiblemente obtener un producto ligero sensiblemente desulfurado. Opcionalmente, si el efluente líquido ligero de separación no satisface completamente las especificaciones requeridas, es posible sin embargo someterlo a un hidrot ratamiento complementario poco riguroso para adaptarlo a las especificaciones requeridas.

De acuerdo con una realización del procedimiento, se alimenta cada uno de los bucles REC1 y REC2 con hidrógeno complementario en una cantidad adaptada al consumo de hidrógeno de este bucle. A continuación los dos bucles pueden funcionar sin gas de purga.

De acuerdo con otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se suministra en la etapa a3), en al menos un punto del bucle REC2, un caudal de hidrógeno complementario excedente con respecto a las necesidades de hidrógeno de esta etapa a3), y en el bucle REC2 se extrae un caudal de gas de purga rico en hidrógeno (correspondiente al hidrógeno excedente), que se envía a al menos un punto del bucle REC1. Puede utilizarse ventajosamente una parte o la totalidad de este gas de purga como gas de separación en la etapa a2): este gas de purga, sensiblemente libre de impurezas ya que procede del bucle REC2, proporciona un gas de separación adicional que puede introducirse ventajosamente en la columna en posición intermedia, por debajo de la entrada del efluente de la etapa a1), y por encima de la entrada (opcionalmente) de gas de separación externo (hidrógeno complementario) de pureza superior.

Esta purga del bucle REC2 puede, en esta realización del procedimiento de acuerdo con la invención, representar del 10 al 100% y en particular del 30 al 100% de las necesidades de hidrógeno del bucle REC1. En el caso en el que esta purga representa el 100% de las necesidades de hidrógeno del bucle REC1, el bucle REC1 solamente recibe hidrógeno complementario a través de la purga del bucle REC2.

Finalmente podemos, en otra realización, suministrar al bucle REC1 hidrógeno complementario en cantidad excedentaria y evacuar el gas de purga hacia el bucle REC2, preferiblemente después de una eliminación de H₂S y generalmente después de una deshidratación.

De forma general, el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender ventajosamente una etapa a5) de puesta en contacto (o contacto) de al menos una parte de la fracción líquida hidrot ratada obtenida en la etapa a4) con al menos una parte de la corriente gaseosa que circula en el bucle REC1. A continuación el efluente de esta etapa a5) se separa en un efluente líquido de contacto y un efluente gaseoso de contacto. Este efluente gaseoso de contacto se recicla a continuación al menos en parte en el bucle REC1.

Esta puesta en contacto permite utilizar el líquido obtenido en la segunda etapa de reacción de hidrot ratamiento (etapa a3)), después de la separación gas/líquido, como absorbente de hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (C1, C2, C3, C4) contenidos en el gas del bucle REC1 y aumentar la pureza de hidrógeno de este bucle REC1: En efecto, la etapa a3), cuya alimentación se ha separado, y que produce relativamente pocos compuestos ligeros, funciona con una gran pureza de hidrógeno y el líquido obtenido en esta etapa constituye un buen absorbente de hidrocarburos ligeros.

El procedimiento también podrá comprender además un tratamiento de eliminación al menos parcial del H₂S contenido en al menos una parte de la corriente gaseosa que circula en el bucle REC1, realizándose este tratamiento en un punto del bucle REC1 situado generalmente aguas abajo de la etapa a2) de separación y aguas arriba de la etapa a5) de puesta en contacto. Este tratamiento puede consistir en un lavado de gas con una solución de aminas, técnica bien conocida por el especialista en la técnica o en una eliminación de H₂S mediante otro procedimiento conocido por el especialista en la técnica. Los tratamientos conocidos se indican por ejemplo en la solicitud de patente europea EP 1 063 275.

También es posible con el procedimiento de acuerdo con la invención, en algunos casos (por ejemplo, cuando el contenido de azufre de la carga no es muy elevado o se utiliza una velocidad espacial relativamente reducida en la etapa a1) que permite compensar un contenido en azufre elevado en el gas de reciclado del bucle REC1), no realizar tratamiento de eliminación de H₂S por lavado con aminas del gas de reciclado que circula en la instalación. En este caso, el procedimiento comprende sin embargo uno o varios tratamientos que realizan una eliminación al menos parcial del H₂S contenido en los gases de reciclado que circulan en los bucles REC1 y REC2, en los que cada uno de este o estos tratamientos está compuesto por la combinación de una etapa de puesta en contacto de al menos una parte del gas de reciclado que circula en el bucle REC1 con una fracción líquida hidrocarbonada, que permite realizar una absorción limitada de H₂S mediante esta fracción líquida hidrocarbonada, seguida de una etapa de separación gas/líquido de la mezcla obtenida de esta puesta en contacto y de una evacuación directa de al menos una parte del líquido separado de este modo (hacia la parte aguas abajo del procedimiento es decir sin hidrotatamiento complementario). La fracción líquida hidrocarbonada que puede absorber (y evacuar) H₂S puede ser opcionalmente una parte de la fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera (típicamente recuperada del matraz de reflujo) y/o a menudo es una parte o la totalidad de la fracción líquida hidrotatada. El termino tratamiento (de eliminación de H₂S) debe estar comprendido, de acuerdo con esta disposición de procedimiento, en un sentido general, que comprende particularmente una puesta en contacto sencilla con una fase líquida que permite absorber H₂S por equilibrio líquido/vapor y no solamente tratamientos químicos o físico-químicos tales como un lavado con aminas. La puesta en contacto puede realizarse también mediante condensación parcial de una fase líquida hidrocarbonada y no solamente mediante contacto con una parte o la totalidad de la fracción líquida hidrotatada. En otras palabras, esta disposición (opcional) de procedimiento significa que puede utilizarse un hidrotatamiento con dos o más etapas con separación intermedia con hidrógeno a presión, que puede comprender opcionalmente la utilización de un catalizador de metal noble (por ejemplo de tipo platino o platino/paladio en alúmina) en una segunda y/o última etapa y esto sin lavado con aminas de una parte del gas de reciclado. Típicamente, ni el gas de reciclado ni el o los apoyos de hidrógeno se tratan mediante lavado con aminas de acuerdo con esta disposición opcional del procedimiento de acuerdo con la invención.

A continuación el H₂S contenido en el gas del bucle REC1 (producido en la etapa a1)) se evacua gracias al contacto de este gas rico en H₂S con la fracción líquida hidrocarbonada, que permite absorber H₂S que a continuación se evacua con el producto líquido hacia un separador aguas abajo del procedimiento. Esta absorción mediante un líquido hidrocarbonado interno en el procedimiento es menos eficaz que un lavado con aminas y conduce a un índice de H₂S superior en el gas de reciclado del bucle REC1. Por el contrario, evita el empleo de un circuito costoso de circulación y regeneración de una solución de aminas.

El bucle REC2, separado de REC1 en el procedimiento de acuerdo con la invención, permite no transmitir al bucle REC2 un contenido de H₂S que permanece relativamente elevado en el bucle REC1 en ausencia de cualquier lavado con aminas. Entonces puede utilizarse sin inconvenientes un catalizador de tipo metal noble para la etapa a3). Por el contrario todos los procedimientos de la técnica anterior con dos etapas de hidrotatamiento y separador de hidrógeno integrado necesitan un lavado con aminas.

El bucle REC1 a menudo contiene agua, debido a que una inyección de agua de lavado y/o la presencia de agua en la carga. Debido a que se utiliza preferiblemente (y a menudo exclusivamente) hidrógeno complementario, generalmente sensiblemente desprovisto de agua, como gas de separación (y/o sino un gas con un contenido de agua muy reducido, por ejemplo menos de 5 ppm), se obtiene típicamente una eliminación muy aumentada del agua del efluente líquido de separación. En el caso en el que se utiliza una purga del bucle REC1 hacia el bucle REC2, es preferible eliminar el H₂S de este gas de purga, pero también generalmente deshidratarlo, mediante técnicas conocidas por el especialista en la técnica, por ejemplo en un tamiz molecular u otro adsorbente sólido, o mediante lavado con un líquido desecante, por ejemplo dietilenglicol o trietilenglicol o cualquier otro procedimiento de desecación conocido. La necesidad de esta deshidratación y el grado de deshidratación deseable dependen esencialmente de la sensibilidad al agua del catalizador de la etapa a3) (típicamente elevada para los catalizadores con platino, media para los catalizadores de platino/paladio y reducida para los catalizadores convencionales sin metal noble). Las condiciones adecuadas para una deshidratación (opcional) podrán determinarse fácilmente por el especialista en la técnica.

Otro objeto de la etapa de separación, además de una eliminación al menos parcial de impurezas múltiples, es retirar mediante separación una parte notable de los hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (C1 a C4) presentes en el efluente líquido de la etapa a1), antes de la etapa a3). Esto permite obtener una pureza Pur2 de hidrógeno en el bucle REC2 superior a la pureza Pur1 de hidrógeno en el bucle REC1. Por ejemplo podremos tener una proporción Pur2/Pur1 superior a 1,06, en particular superior a 1,08 y a menudo superior a 1,10.

Como ejemplos no limitantes, pueden obtenerse los siguientes intervalos de pureza:

Con una pureza del hidrógeno complementario de 92, es posible generalmente obtener una pureza comprendida entre aproximadamente 58 y 84 y a menudo comprendida entre aproximadamente 60 y 80 en el bucle REC1, mientras que la pureza del hidrógeno del bucle REC2 puede estar comprendida generalmente entre aproximadamente 73 y 90 y a menudo comprendida entre aproximadamente 75 y 88.

Con una pureza de hidrógeno complementario de 99,9, es posible generalmente obtener una pureza comprendida entre aproximadamente 73 y 90 y a menudo comprendida entre 75 y 88 en el bucle REC1, mientras que la pureza del hidrógeno del bucle REC2 puede estar comprendida generalmente entre aproximadamente 88 y 99,5 y comprendida a menudo entre 90 y 99.

ES 2 292 537 T3

De acuerdo con otra variante del procedimiento de la invención, se suministran corrientes de hidrógeno complementario (externas a los dos bucles) separadas y de pureza diferente en los dos bucles REC1 y REC2. Preferiblemente, el bucle REC2 se alimenta con una corriente de hidrógeno complementario de pureza superior a la de la corriente de hidrógeno complementario que alimenta al bucle REC1. Por ejemplo, el hidrógeno complementario del bucle REC1 es de una pureza aproximadamente 92, o comprendida entre 88 y 96 y procede al menos en parte de una unidad de refinado catalítico y el hidrógeno complementario del bucle REC2 es de una pureza de 99,9 o más y procede de una unidad de refinado por vapor seguido de una etapa de separación (purificación) en un tamiz molecular o en otro lecho de adsorbente sólido, conocido por el especialista en la técnica con la denominación "PSA" para "Pressure Swing Adsorption" de acuerdo con la terminología anglosajona. Las diferencias de pureza pueden reducirse si se utilizan como complemento(s) una o dos mezclas de gases de purezas diferentes, por ejemplo de los tipos mencionados anteriormente, con diferentes porcentajes para cada uno de los complementos.

Otra ventaja técnica del procedimiento de acuerdo con la invención es la posibilidad de utilizar bucles y etapas de reacción con presiones opcionalmente muy diferentes, lo que permite ajustar la presión, particularmente la de la segunda etapa de hidrot ratamiento a3), al nivel óptimo deseado.

Esto es interesante, además de para las unidades nuevas, para la modificación de unidades existentes ("revamping" de acuerdo con la terminología anglosajona), por ejemplo mediante la adición de una etapa de reacción suplementaria a3).

Puede utilizarse particularmente una presión en la etapa a3) superior en al menos 1,2 MPa y como máximo 12 MPa a la de la etapa a1), en particular superior en al menos 1,2 MPa y como máximo 4,5 MPa a la de la etapa a1).

A nivel de las presiones parciales de hidrógeno de los dos bucles (por convención a la salida del reactor en los dos casos) puede utilizarse una presión parcial de hidrógeno en la etapa a3) superior en al menos 1,35 MPa y como máximo 13,5 MPa a la de la etapa a1), en particular superior en al menos 1,35 MPa y como máximo 5 MPa a la de la etapa a1).

Sin embargo pueden utilizarse también presiones parciales de hidrógeno muy próximas, por ejemplo una presión parcial de hidrógeno en la etapa a3) superior a la de la etapa a1) en un valor comprendido entre 0 y 1,35 MPa y particularmente entre 0,1 y 1,35 MPa.

También puede utilizarse una presión en la etapa a3) sensiblemente igual o inferior en al menos 0,1 MPa a la de la etapa a1). En tal caso, es posible utilizar a menudo solamente una presión parcial de hidrógeno en la etapa a3) superior por ejemplo en al menos 0,1 MPa a la de la etapa a1), debido a la superior pureza del bucle REC2.

La invención se refiere también a cualquier fracción hidrocarbonada del grupo de las gasolinas, carborreactor, queroseno, carburante diesel, gasóleo, destilado al vacío, y aceite desasfaltado, que contiene al menos una fracción hidrotratada mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

En las Figuras 1 y 2 se detallan dos realizaciones, entre las realizaciones preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención.

A continuación nos referiremos a la figura 1 que representa un esquema del procedimiento de una instalación de hidrot ratamiento para la realización de una primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención:

La carga de la instalación del hidrot ratamiento, por ejemplo una fracción de tipo destilado medio que contiene una proporción elevada, o incluso del 100% de gasóleo de craqueo catalítico (LCO), se suministra mediante la tubería 1, y se le añade una corriente gaseosa de reciclado, rica en hidrógeno, que circula en la tubería 23. La mezcla formada de este modo circula dentro de la tubería 2 y se recalienta en el intercambiador de calor de carga/efluente 3 (así como a menudo en un intercambiador de calor con el efluente de la etapa a3), no estando este intercambiador representado) y después se envía mediante la tubería 4 al horno 5 en el que su temperatura se eleva a la temperatura requerida para la primera etapa de la reacción a1). A la salida del horno 5, la mezcla de reacción circula por la tubería 6 y después se suministra al reactor de hidrot ratamiento 7, que típicamente es un reactor con lecho catalítico fijo y corriente descendente. El efluente de este reactor 7 (que realiza la primera etapa de reacción a1)) se reenvía a continuación mediante la tubería 8 al intercambiador carga/efluente 3, y después se suministra, mediante la tubería 9, en la columna de separación 10.

Esta columna también está alimentada por dos fuentes de gas de separación, ricas en hidrógeno, que se suministra a través de las tuberías 34 y 58: el gas suministrado por la tubería 34 es típicamente hidrógeno complementario, de pureza media u opcionalmente elevada y preferiblemente sensiblemente libre de impurezas tales como en particular H₂S y/o vapor de agua. Este gas puede proceder por ejemplo de una unidad de refinado catalítico y/o de refinado por vapor:

La segunda corriente de gas de separación, suministrado por la tubería 58, es opcional. Esta corriente procede de un exceso opcional de gas rico en hidrógeno (complementario) suministrado en la etapa a3); el excedente puede utilizarse a continuación (particularmente) como gas de separación suministrado por la tubería 58. Esta utilización de un excedente de hidrógeno complementario en la etapa de reacción a3) aumenta la pureza del gas de reciclado en esta etapa.

ES 2 292 537 T3

La columna de separación también puede estar alimentada con otras fuentes de gas de separación que no se representan en la figura 1; en particular, se podría suministrar en algunos casos gas de separación (si es lo suficientemente puro) extraído del gas de reciclado que circula por la tubería 23 e introducir este gas en la columna en el lugar o justo por encima de la alimentación del gas de purga del bucle REC2 a través de la tubería 58.

De forma general, el o los gases de separación que se suministran a la columna 10 pueden haberse secado previamente en un secador (opcional, no se representa) para eliminar sensiblemente el agua en la etapa de separación (más particularmente si el catalizador de la etapa a3) de hidrotratamiento contiene un metal noble que es sensible al agua).

De forma general, el o los gases de separación que se suministran a la columna 10 también pueden haberse purificado previamente para eliminar los restos opcionales de H₂S, por ejemplo mediante adsorción en lecho de óxido de zinc (opcional, no se representa) para eliminar más completamente H₂S en la etapa de separación (más particularmente si el catalizador de la etapa a3) de hidrotratamiento contiene un metal noble que es sensible H₂S por ejemplo un catalizador de platino).

Sin embargo, esta depuración del o de los gases de separación generalmente no es necesaria si el gas de separación es un hidrógeno complementario que procede de una unidad de refinado catalítico. En el caso en el que el hidrógeno complementario se produce al menos parcialmente mediante refinado por vapor, se realiza preferiblemente, después del refinado por vapor, una eliminación casi total de los compuestos diferentes de hidrógeno, a menudo en un tamiz molecular (separación de tipo PSA), lo que permite obtener hidrógeno de gran pureza.

Los vapores de la parte superior de la columna 10 circulan por la tubería 11, y se les añade agua de lavado suministrada por la tubería 25, a continuación se enfría con una condensación parcial en el aero-refrigerador 12 y después circulan por la tubería 13, antes de separarse en el matraz de separación gas/líquido 14, que también hace las veces de decantador y de matraz de reflujo. Este matraz 14 realiza una separación en tres fases:

- una corriente gaseosa o “efluente gaseoso de separación”, enviada a la tubería 16,

- una fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera, extraída en la tubería 15. Una primera fracción de esta fase líquida se recicla a la columna 10 como reflujo líquido, siempre en la tubería 15; la fracción líquida residual (opcional) o “efluente líquido ligero de separación” se evacua mediante la tubería 27 (opcional), preferiblemente a la parte aguas abajo (es decir que no se trata en la etapa de reacción a3)),

- una fase acuosa líquida, que contiene por otro lado generalmente impurezas nitrogenadas, que se evacuan mediante la tubería 26.

El líquido de fondo de la columna 10, o “efluente líquido de separación” (o “efluente líquido pesado de separación” si tiene un efluente líquido de separación), se envía a través de la tubería 41 a la segunda etapa de la reacción a3).

El efluente gaseoso de separación, que circula por la tubería 16 atraviesa opcionalmente el equipo 17 para una eliminación al menos parcial del H₂S contenido en este gas. Este equipo 17 podrá ser típicamente un limpiador, un absorbedor de H₂S mediante una solución de aminas (no se representan la entrada ni la salida de la solución de aminas); este puede ser también otro dispositivo de eliminación de H₂S y/o un dispositivo de eliminación de H₂S y de agua. Este equipo 17 es opcional (su utilidad depende de muchos parámetros, en particular del contenido de azufre de la carga y de la velocidad espacial utilizada en el primer reactor 7, que puede permitir si es lo suficientemente reducida, la desulfuración deseada en la primera etapa a1) sin la eliminación de H₂S por lavado con aminas en el bucle REC1).

A la salida de este equipo 17, el gas que circula en la tubería 18 se añade con una corriente líquida llamada “fracción líquida hidrotratada”, que circula en la tubería 59 y después vuelve a entrar en el matraz separador de gas/líquido 20, mediante la tubería 19 en la que se realiza una mezcla en línea. Esto permite absorber hidrocarburos ligeros en la fase líquida y aumentar la pureza del bucle de reciclado REC1.

El efluente líquido del matraz 20 llamado “efluente líquido de contacto” se evacua mediante la tubería 24, y constituye un efluente líquido de instalación de hidrotratamiento (siendo el efluente líquido ligero de separación otro efluente opcional evacuado por la tubería 27).

El gas separado en el matraz 20 o “efluente gaseoso de contacto”, se envía a través de la tubería 21 al compresor 22 de gas de reciclado y después se recicla a la entrada de la etapa de reacción a1) mediante la tubería 23.

El efluente líquido de separación que circula por la tubería 41 se bombea mediante la bomba 40, para elevar la presión hasta una presión suficiente para la etapa de reacción a3), siendo esta presión, en este ejemplo de realización, superior a la de la etapa a1). En el retroceso de la bomba 40, al líquido se le añade gas de reciclado rico en hidrógeno suministrado por la tubería 56 y después circula por la tubería 43, atraviesa el intercambiador carga/efluente 44 y después circula por la tubería 45, se recalienta (de nuevo en el intercambiador (u horno) 46 y después vuelve a entrar en el reactor 48 de la etapa de reacción a3), mediante la tubería 47. A la salida de este reactor, el efluente que circula por tubería 49, atraviesa el intercambiador 44, circula por la tubería 50 se enfría en el aero-refrigerador 51 y después circula por la tubería 52 para alcanzar el matraz separador gas/líquido 53. La fracción líquida (hidrotratada) se envía

ES 2 292 537 T3

por la tubería 59 para mezclarse con el gas que circula en la tubería 18 del bucle REC1 y la fracción gaseosa se envía a través de la tubería 54 hacia el compresor de gas reciclado 55. Opcionalmente, una parte de esta fracción gaseosa (gas excedente opcional, es decir, gas de purga opcional del bucle REC2) se extrae y se envía a través de la tubería (opcional) 58 hacia la parte inferior de la columna de separación 10 (y/o opcionalmente hacia otro punto del bucle REC1 mediante medios que no se representan).

A continuación se añade a la corriente gaseosa residual que circula por la tubería 54, cadena arriba del compresor 55, una corriente de hidrógeno complementario suministrada por la tubería 33. El gas de reciclado, después de esta adición de hidrógeno complementario, se comprime en el compresor 55 y después se recicla en la entrada de la etapa de reacción a3) mediante la tubería 56.

Este hidrógeno complementario puede estar compuesto por hidrógeno que procede de una unidad de refinado catalítico y/o de refinado por vapor (a menudo de nafta o de gas natural). Opcionalmente puede suministrarse mediante la tubería 33, hidrógeno de pureza superior a la del hidrógeno suministrado por la tubería 34. Este hidrógeno de gran pureza puede proceder de una unidad de separación de tipo PSA que puede suministrar un hidrógeno de pureza a menudo superior al 99,9. Esto permite aumentar la pureza y la presión parcial del hidrógeno del bucle REC2.

En la instalación de la figura 1, el bucle de reciclado REC1 de la etapa a1) comprende los elementos a los que se hace referencia a continuación, en “a lo largo del curso del gas”: 21, 22, 23, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 3, 9, 10 (parte superior de la columna, situada por encima de la alimentación 9, de gas suministrado cadena arriba en la columna), 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, y de nuevo 21 que cierra el bucle.

El bucle de reciclado REC2 de la etapa a3) comprende los elementos a los que se hace referencia a continuación: 54, 55, 56, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 44, 50, 51, 52, 53 y 54 que cierra el bucle.

Puede constatarse que, en el procedimiento de acuerdo con la invención, estos dos bucles de reciclado no tienen ninguna parte común, ningún punto de mezcla. El bucle REC2 de la instalación de la figura 1 se alimenta exclusivamente con hidrógeno complementario externo (a través de la tubería 33), lo que evita su contaminación con impurezas presentes a menudo en el bucle REC1.

Si se suministra en el bucle REC2 un exceso de hidrógeno (de gas rico en hidrógeno) complementario a través de la tubería 33, con respecto a las necesidades de hidrógeno en la etapa de reacción a3), puede utilizarse ventajosamente el gas excedente como gas de separación de la columna 10 (evacuado del bucle REC2 a través de la tubería 58), estando este gas sensiblemente sin impurezas. La alimentación de gas complementario excedente en el bucle REC2 conduce a un aumento de la pureza del gas del bucle REC2 ya que la purga extrae de este bucle hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono así como restos de H₂S residual.

Opcionalmente, por ejemplo si el bucle REC2 funciona con una cantidad de gas de purga que supera las necesidades del gas de separación, una fracción, o incluso todo el gas de purga del bucle REC2 puede enviarse opcionalmente a través de medios no representados hacia un punto del bucle REC1 (por ejemplo de la tubería 23), sin pasar a través de la columna de separación.

En la instalación de la figura 1, se suministra hidrógeno complementario (gas rico en hidrógeno) en los dos bucles REC 1 y REC2 respectivamente a través de las tuberías 34 y 33.

Las dos corrientes de hidrógeno complementario pueden tener diferente pureza. El hidrógeno suministrado a través de la tubería 34 en el bucle REC1 puede proceder opcionalmente de una unidad de refinado catalítico y tener una pureza media, por ejemplo entre 88 y 96. El hidrógeno suministrado a través de la tubería 33 en el bucle REC1, puede proceder opcional y preferiblemente de una unidad de refinado por vapor, seguido de una separación de tipo PSA y tener una pureza muy elevada, por ejemplo de 99,9.

Sin embargo, los dos bucles REC1 y REC2 podrían estar alimentados a partir de una tubería común, que no se representa, con hidrógeno complementario de igual pureza.

La instalación también podrá comprender otros elementos que no se reproducen en la figura 1 y por ejemplo:

- una o varias tuberías de gas de inmersión, o gas de “quenck” de acuerdo con la terminología anglosajona, procedente de puntos de la tubería 23 y que se suministra al reactor 7 en posición intermedia (en una o varias zonas situadas entre los dos lechos catalíticos consecutivos),

- una o varias tomas de la columna 10 de gas de separación procedente de uno o varios puntos de la tubería 23 o de la tubería 21.

Estas tuberías adicionales estarán comprendidas entonces en el bucle REC1.

La instalación también puede comprender un conducto de evacuación del gas de purga a partir de un punto del bucle REC1 y/o un conducto de introducción de hidrógeno complementario en un punto del bucle REC1 sin pasar a través de la columna de separación (por ejemplo a nivel de la tubería 23).

ES 2 292 537 T3

De la misma manera, el bucle REC2 podría comprender elementos no reproducidos en la figura 1, y por ejemplo una o varias tuberías de gas de quench, procedente de puntos de la tubería 56 y que alimentan al reactor 48 en posición intermedia (zona entre lechos catalíticos). La instalación puede comprender también una evacuación de gas de purga a partir de un punto del bucle REC2, sin que este gas de purga se suministre al bucle REC1.

No nos alejaríamos del marco de la invención al añadir y/o retirar intercambiadores de calor o equipos equivalentes y/o organizando de otra forma la integración térmica de la instalación. Como ejemplo no limitante, el intercambiador 46 del bucle REC2 podría ser el propio horno 5 (o también una parte de este horno, particularmente una parte de la zona de convección del horno). También es posible y se utiliza a menudo un precalentamiento de la carga de la etapa a1) y/o del hidrógeno complementario con el efluente de la etapa a3) y/o precalentar el gas de reciclado del bucle REC2 con el efluente de la etapa a3) y/o recuperar el calor en el efluente de la parte superior de la columna 10 aguas arriba del aero-refrigerador 12.

El efluente del reactor de la etapa a1) puede enfriarse en un intercambiador (o varios intercambiadores). Este enfriamiento (para el conjunto de intercambiadores si se utilizan varios intercambiadores), puede ser notable, por ejemplo comprendido a menudo entre aproximadamente 90°C y 200°C en la primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención. También puede estar a menudo limitado a como máximo 90°C, generalmente como máximo 70°C en la segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención, para conservar una temperatura elevada en la entrada de la columna de separación. Este efluente puede recalentarse también de forma limitada en un horno antes de suministrarse a la columna de separación. El efluente líquido de separación (o el efluente líquido pesado de separación) puede recalentarse opcionalmente en un intercambiador de calor y/o en un horno antes de suministrarse al reactor de la etapa de reacción a3) o puede enfriarse opcionalmente de forma limitada antes de suministrarse a este reactor. La columna de separación 10 también puede tener un rehervidor del líquido del fondo de la columna, que no se representa en la figura 1. En algunos casos, puede suministrarse directamente el efluente del reactor 7 de la etapa a1) a la columna de separación (sin intercambio térmico) y/o suministrar al reactor de la etapa a3) directamente (sin intercambio térmico) el efluente líquido de separación.

El especialista en la técnica también puede utilizar otros intercambios de calor entre varias corrientes que circulan por la instalación en función de las temperaturas respectivas de estas diferentes corrientes.

Si se modifica la posición del equipo opcional 17 de depuración de H₂S no nos alejaremos del marco de la invención, situándose este equipo aguas abajo del compresor 22 (en la tubería 23).

Igualmente, no nos alejaremos del marco de la invención si una, o cada una de las etapas de reacción a1) y a3) se realiza no en uno sino en dos o incluso en varios reactores en serie, opcionalmente con ajuste intermedio de la temperatura o si un reactor comprende varias zonas de reacción en serie, con catalizadores iguales o diferentes.

Los reactores de hidrotratamiento, (7, 48) son típicamente reactores con lecho catalítico fijo y corriente descendente para el gas y el líquido. No nos alejaremos del marco de la invención si uno o varios de los reactores fueran de otro tipo o de varios tipos diferentes en particular de tipo de lecho móvil, de lecho hirviente (debido a la introducción de gas) de lecho fluidizado (por el gas de reciclado) o del lecho fijo o móvil y corriente ascendente para el gas y descendente para el líquido.

A continuación nos referiremos a la figura 2 que representa un esquema del procedimiento de otra instalación de hidrotratamiento para la realización de una segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención, con las mismas referencias para los elementos comunes en las dos figuras 1 y 2.

La primera diferencia con la instalación de la figura 1, se refiere a los medios de bombeo, unidos a las presiones de las diferentes etapas de reacción. Al contrario que la instalación de la figura 1, la instalación de la figura 2 utiliza una presión en la etapa a3) más baja que en la etapa a1). No existe por lo tanto necesidad de una bomba para transferir el efluente líquido de separación a través de la tubería 41. Por el contrario, se utiliza una bomba 60 para transferir al menos una parte de la fracción líquida hidrotratada, que circula por la tubería 61, a la etapa a5) de puesta en contacto, o contacto, con el gas de reciclado del bucle REC1, mediante la tubería 59. Otra parte de la fracción líquida hidrotratada puede evacuarse opcionalmente directamente a la parte aguas abajo (sin contacto), mediante la tubería 62.

Otra diferencia se refiere al punto de extracción del gas de purga (opcional) evacuado a través de la tubería 58. Este punto se desplaza aguas abajo del compresor de reciclado 55, para facilitar el reenvío del gas de purga hacia el bucle REC1 (siendo el balance de presión diferente en la instalación de la figura 2). Si la presión en el bucle REC2 y en particular en el retroceso del compresor 55 es más bajo que el de todos los puntos del bucle REC1, es preferiblemente generalmente no enviar gas de purga del bucle REC2 hacia el bucle REC1, lo que necesitaría un compresor suplementario (salvo si opcionalmente se utiliza un compresor común necesario para otra utilización, por ejemplo para el suministro de gas complementario en el bucle REC1).

Finalmente, el bucle REC2 comprende, dispuesto en la tubería 56 un equipo opcional 57 de purificación del gas de reciclado para eliminar si fuera necesario los restos de H₂S, por ejemplo un lecho adsorbente de óxido de zinc. Este lecho puede funcionar opcionalmente a una temperatura más elevada que la temperatura de salida del compresor de reciclado, utilizando un calentador no representado. El lecho adsorbente 57 podría también integrarse en el reactor 48.

ES 2 292 537 T3

En el caso en el que el catalizador de la etapa a3) no es, o es muy poco sensible al agua, por ejemplo con un catalizador convencional sin metal noble, el equipo opcional 61 de purificación del gas de reciclado puede comprender una columna de lavado con una solución acuosa de aminas.

5 Estas variantes del procedimiento con depurador de H₂S 61, no están vinculadas al escalonamiento de las presiones entre las etapas a1) y a3); estas variantes también podrán utilizarse en la instalación de la figura 1.

El resto de los elementos de la figura 2 son iguales a los de la figura 1. También se podrá utilizar, para la instalación de la figura 2, opciones o modificaciones técnicas tales como las que se han descrito para la instalación de la figura 1,
10 sin alejarnos del marco de la invención.

De forma general, la instalación de hidrotratamiento de una carga hidrocarbonada para el empleo del procedimiento de acuerdo con la invención comprende:

15 - un primer bucle de reciclado de hidrógeno REC1, comprendiendo este bucle al menos un primer reactor de hidrotratamiento (7), unido aguas abajo a una columna (10) de separación a presión del efluente líquido del reactor con un gas rico en hidrógeno, estando la parte superior de la columna (10) unida a un medio (12) de refrigeración y de condensación parcial de la corriente gaseosa obtenida de la columna (10), estando unido este medio de refrigeración y de condensación parcial aguas abajo a un primer separador gas/líquido (14), unido este mismo a la aspiración de
20 un primer compresor de reciclado (22), estando unido el retroceso de este primer compresor al primer reactor de hidrotratamiento (7),

- un segundo bucle de reciclado de hidrógeno REC2, separado del bucle REC1, comprendiendo este bucle al menos un segundo reactor de hidrotratamiento (48), estando unido este reactor aguas arriba al fondo de la columna de separación (10), para el hidrotratamiento del efluente líquido obtenido del fondo de la columna de separación (10) y unido aguas abajo a un segundo separador gas/líquido (53), unido este mismo a la aspiración de un segundo compresor de reciclado (55), estando el retroceso de este segundo compresor unido al segundo reactor de hidrotratamiento (48):

Preferiblemente, el bucle REC2 recibe hidrógeno mediante uno o varios medios (33) de alimentación, estando
30 cada uno de estos medios de alimentación (33) unido aguas arriba exclusivamente a una o varias fuentes de hidrógeno externa(s).

La instalación puede comprender también al menos un conducto (58) de alimentación en el bucle REC1 de una corriente de hidrógeno de purga del bucle REC2, estando este conducto unido aguas arriba a un punto del bucle REC2
35 y aguas abajo a un punto del bucle REC1.

La instalación también puede comprender un primer medio (34) de alimentación de una corriente de hidrógeno complementario externa de pureza relativamente reducida hacia el bucle REC1 y un segundo medio (33) de alimentación de una corriente de hidrógeno complementario externa de pureza relativamente elevada hacia el bucle REC2.

40 Preferiblemente, la columna de separación comprende, por encima de su alimentación, una zona de rectificación que tiene una eficacia de separación de al menos una meseta teórica, por ejemplo comprendida entre dos y aproximadamente 20 mesetas teóricas y aproximadamente de 4 a 15 mesetas teóricas, comprendiendo los límites.

45 La instalación también puede comprender un conducto (27) de evacuación hacia la parte inferior de una fracción líquida ligera de separación, estando unido este conducto aguas arriba al primer medio (14) de separación gas/líquido.

Los diversos medios de alimentación y/o de evacuación, tales como los que se han mencionado en esta descripción, comprenden típicamente al menos un conducto y pueden comprender también una o varias compuertas y/u órganos de
50 medición y/o de regulación, por ejemplo de caudal y/o de temperatura.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se refieren de forma explícita, pero no limitante, a condiciones de funcionamiento utilizables en el procedimiento de la invención:

Ejemplo 1

60 Carga tratada: gasóleo aromático de craqueo catalítico (LCO) de las siguientes características:

Intervalo de destilación (5%-95% destilado): 205-347°C

Densidad: 0,91

65 Contenido de azufre: 4000 ppm

Contenido de nitrógeno: 800 ppm

ES 2 292 537 T3

Contenido de compuestos aromáticos: el 60% en peso

Número de cetano: 28

5 Pureza del hidrógeno complementario: 92,5

Condiciones de funcionamiento de la primera etapa a1) y del primer bucle REC1

10 Catalizador: catalizador HR 448 de tipo Co-Mo en alúmina, comercializado por la compañía AXENS (anteriormente por la compañía PROCATALYSE).

Temperatura media del reactor: 380°C

15 Presión de salida del reactor: 9,8 MPa

Presión parcial de H₂ a la salida del reactor: 6,2 MPa

20 VVH (velocidad espacial horaria): 0,6 h⁻¹

Índice de hidrógeno (entrada del reactor + quench): 625 Nm³/m³ de carga,

Hidrógeno consumido en la etapa a1): el 2,03% en peso con respecto a la carga,

25

Condiciones de funcionamiento de la etapa a2)

Temperatura de entrada a la columna de separación: 220°C

30 Presión de entrada a la columna de separación: 9,5 MPa

Número de mesetas teóricas por encima de la alimentación: 9

35 Número de mesetas teóricas por debajo de la alimentación: 15

Índice de reflujo con respecto a la carga de la columna: 0,25 kg/kg,

H₂ de separación: caudal de H₂ complementario correspondiente al 95% del hidrógeno consumido en la etapa a1).

40

Condiciones de funcionamiento de la segunda etapa de reacción a3) y del segundo bucle REC2

45 Catalizador: catalizador LD 402 de tipo platino en alúmina, comercializado por la compañía AXENS (anteriormente por la compañía PROCATALYSE). Este catalizador tiene gran eficacia de hidrogenación, y la etapa a3) es básicamente una hidrogenación.

Temperatura media del reactor: 300°C,

50 Presión de salida del reactor: 8,5 MPa

Presión parcial de H₂ a la salida del reactor: 6,8 MPa

VVH: 7,0 h⁻¹

55

Índice de hidrógeno (entrada + quench); 700 Nm³/m³ de carga de la etapa a3),

Hidrógeno consumido en la etapa a3): el 1,10% con respecto a la carga de la etapa a1),

60

Resultados

A la salida de la primera etapa, la carga contiene 10 ppm de azufre, 5 ppm de nitrógeno y el 27% en peso de compuestos aromáticos.

65

A la salida de la etapa de separación, se recupera en el fondo de la columna de separación aproximadamente el 99% en peso de la fracción de la carga que entra en ebullición por encima de 150°C. Por lo tanto la instalación del ejemplo 1 funciona de acuerdo con la primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención.

ES 2 292 537 T3

El producto final, fraccionado a la salida de la instalación tiene las siguientes características:

Densidad: 0,84

Contenido de azufre: 5 ppm

Contenido de nitrógeno: 1 ppm

Contenido de compuestos aromáticos: el 5% en peso

Índice de cetano: 48

Intervalo de destilación (5-95%): 195-337°C.

El ejemplo 1 utiliza una presión mayor para el primer reactor que para el segundo. Este ejemplo podría realizarse por lo tanto en una instalación del tipo de la figura 2. Los resultados anteriores corresponden a un esquema de instalación tal como el de la figura 2, pero conservando la etapa a5) de puesta en contacto aguas arriba del separador gas líquido 20, como se indica en la figura 1. En el ejemplo 1, la totalidad de la fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera separada en el separador gas/líquido 14 se utiliza como reflujo en la columna de separación.

La pureza del hidrógeno a la salida del reactor de la primera etapa a1) es de 63,26, mientras que es de 80 a la salida del reactor de la segunda etapa de reacción a3). Esto permite tener una presión parcial de 6,8 MPa a la salida del reactor de la etapa a3) superior a la presión parcial de hidrógeno a la salida del reactor de la primera etapa a1), que es de 6,2 MPa, mientras que es de orden inverso para las presiones totales.

La carga suministrada en la etapa a3) está totalmente libre de impurezas tales como H₂S, NH₃, H₂O (menos de 5 ppm para cada uno de estos compuestos) y más del 99% en peso de los hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono presentes a la salida de la etapa a1).

Ejemplo 2

Carga: igual a la del ejemplo 1,

La concepción de la instalación se realiza para obtener la misma cantidad de carga al final de la primera etapa, y el mismo producto final que en la instalación del ejemplo 1. Esta instalación realiza también una separación con recuperación en el fondo de la columna de aproximadamente el 99% en peso de la fracción que entra en ebullición por encima de 150°C, y funciona también de acuerdo con la primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención.

Pureza del hidrógeno complementario: 99,999

Condiciones de funcionamiento de la primera etapa a1) y del primer bucle RECI

Catalizador: catalizador HR 448 de tipo Ni-Mo en alúmina, comercializado por la compañía AXENS (anteriormente por la compañía PROCATALYSE).

Temperatura media del reactor: 380°C,

Presión de salida del reactor: 7,3 MPa

Presión parcial de H₂ a la salida del reactor: 5,8 MPa

VVH: (velocidad especial horaria) 0,55 h⁻¹

Índice de hidrógeno (entrada + quench); 627 Nm³/m³ de carga

Hidrógeno consumido en la etapa a1): el 2,03% en peso con respecto a la carga.

Condiciones de funcionamiento de la etapa a2)

Temperatura de entrada a la columna de separación: 220°C

Presión de entrada a la columna de separación: 7,0 MPa

Número de mesetas teóricas por encima de la alimentación: 9

ES 2 292 537 T3

Número de mesetas teóricas por debajo de la alimentación: 15

Índice de reflujo con respecto a la carga de instalación (reflujo líquido/carga de la etapa a1): 0,25 kg/kg,

H2 de separación: el 95% del hidrógeno consumido en la etapa a1).

Condiciones de funcionamiento de la segunda etapa de la reacción a3) y del segundo bucle REC2

Catalizador: catalizador LD 402 de tipo platino en alúmina, comercializado por la compañía AXENS (anteriormente por la compañía PROCATALYSE).

Temperatura media del reactor: 300°C,

Presión de salida del reactor: 7,6 MPa

Presión parcial de H2 a la salida del reactor: 7,2 MPa

VVH: 7,5 h⁻¹

Índice de hidrógeno (entrada + quench); 700 Nm³/m³ de carga de la etapa a3)

Hidrógeno consumido en la etapa a3): 1,10% en peso con respecto a la carga en la etapa a).

El ejemplo 2 utiliza una presión mayor para el segundo reactor que para el primero. Este ejemplo puede realizarse por lo tanto en una instalación del tipo de la figura 1.

La pureza de hidrógeno a la salida del reactor de la primera etapa a1) es de 79,45 mientras que a la salida del reactor de la segunda etapa de reacción a3) es de 94,73.

Este ejemplo no es limitante y podremos tener por ejemplo presiones más bajas en la etapa a1), por ejemplo presiones absolutas comprendidas entre 3,8 y 6,2 MPa, mientras que la presión de la etapa a3) podrá ser superior por ejemplo en 1,2 a 4,5 MPa a la de la etapa a1). También podremos, particularmente si la presión de la etapa a1) es relativamente baja, y si la carga de la etapa a3) contiene también trazas notables de azufre, utilizar en la etapa a3) catalizadores con doble metal noble, o compuesto de metal noble, por ejemplo de tipo platino/paladio en alúmina y/o cualquier tipo de catalizador resistente a las trazas de azufre (y/o realizar una eliminación de estas trazas de azufre en el bucle REC2).

El procedimiento de acuerdo con la invención permite, para cargas y especificaciones de productos diversos, eliminar de la forma más eficaz posible todos los contaminantes presentes en la primera etapa de hidrotratamiento y utilizar de forma óptima los mejores catalizadores disponibles para la segunda etapa (presión parcial de hidrógeno elevada e índice de impurezas mínimo) y esto con una eficacia energética elevada, sin requerir un consumo de vapor de separación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrotratamiento de una carga hidrocarbonada que contiene compuestos azufrados, que comprende las siguientes etapas:

- una primera etapa a1) de hidrotratamiento en la que se hace pasar dicha carga e hidrógeno en exceso en un primer catalizador de hidrotratamiento para convertir en H₂S al menos una parte del azufre contenido en la carga,
- aguas abajo de la etapa a1), una etapa a2) de separación de la carga al menos parcialmente desulfurada en la etapa a1) en una columna a presión, con al menos un gas de separación rico en hidrógeno, para producir al menos un efluente gaseoso de separación rico en hidrógeno y al menos una efluente líquido de separación, estando el efluente gaseoso de separación al menos en parte comprimido y reciclado a la entrada de la primera etapa a1) por medio de un primer bucle de reciclado REC1,
- aguas abajo de la etapa a2), una segunda etapa de hidrotratamiento a3) en la que se hace pasar el efluente líquido de separación e hidrógeno en exceso en un segundo catalizador de hidrotratamiento, estando el efluente de esta etapa a3) fraccionado, en una etapa de separación gas/líquido a4), en una fracción gaseosa rica en hidrógeno y un fracción líquida hidrotratada, estando dicha fracción gaseosa rica en hidrógeno al menos en parte comprimida y reciclada a la entrada de la etapa a3) por medio de un segundo bucle de reciclado REC2 separado del bucle REC1, estando el bucle REC2 alimentado con hidrógeno independientemente del bucle REC1, por una o varias corrientes de hidrógeno constituida(s) exclusivamente por corriente(s) de hidrógeno complementario externa(s) al bucle REC1.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además una etapa a5) de puesta en contacto de al menos una parte de dicha fracción líquida hidrotratada con al menos una parte de la corriente gaseosa que circula en el bucle REC1, estando el efluente de esta etapa a5) separado en un efluente líquido de contacto y un efluente gaseoso de contacto, reciclándose dicho efluente gaseoso de contacto al menos en parte en el bucle REC1.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende además uno o varios tratamiento que realizan una eliminación al menos parcial del H₂S contenido en los gases de reciclado que circulan en los bucles REC1 y REC2, en el que cada uno de este o estos tratamientos está compuesto por la combinación de una etapa de puesta en contacto de al menos una parte del gas de reciclado que circula por el bucle REC2 con una fracción líquida hidrocarbonada que permite realizar una absorción limitada de H₂S por esta fracción líquida hidrocarbonada, seguida de una etapa de separación gas/líquido de la mezcla obtenida de esta puesta en contacto y de una evacuación directa de al menos una parte del líquido separado de este modo.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la etapa a2) de separación se realiza en una columna de separación que comprende una sección de rectificación de los vapores de separación por medio de un reflujo líquido.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se enfrían vapores de la parte superior de la columna de separación, para condensar una fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera y sensiblemente desulfurada, se separan estos vapores enfriados de dicha fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera en un matraz separador de reflujo, se extrae una fracción de esta fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera que se utiliza como reflujo líquido de la columna de separación y se evacua directamente aguas abajo al menos una parte de la fracción residual de la fase líquida hidrocarbonada relativamente ligera.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se suministra en la etapa a3) una caudal de hidrógeno complementario excedentario con respecto a las necesidades de hidrógeno de esta etapa, se extrae del bucle REC2 una corriente de gas de purga rico en hidrógeno y se envía esta corriente a al menos un punto del bucle REC1.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que al menos una parte de dicho gas de purga se utiliza como gas de separación en la etapa a2).

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa a3) de hidrotratamiento se realiza con al menos un catalizador que comprende al menos un metal noble o un compuesto de metal noble seleccionado entre el grupo compuesto por paladio y platino.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la severidad de la desulfuración de la etapa a1) se selecciona para que la carga de la etapa a3) tenga un contenido en azufre compatible con el umbral de tolerancia al azufre del catalizador de la etapa a3).

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la pureza Pur2 de hidrógeno en el bucle de reciclado REC2 es superior a la pureza Pur1 de hidrógeno en el bucle de reciclado REC1.

ES 2 292 537 T3

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los bucles REC1 y REC2 se alimentan con corrientes de hidrógeno complementario separadas de diferente pureza, siendo la pureza de la corriente de hidrógeno complementario que alimenta al bucle REC2 superior a la de la corriente de hidrógeno complementario que alimenta al bucle REC1.

5

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la presión de la etapa a3) es superior en al menos 1,2 MPa y como máximo 12 MPa a la de la etapa a1).

10

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la presión de la etapa a3) es inferior en al menos 0,1 MPa a la de la etapa a1) y la presión parcial de hidrógeno de la etapa a3) es superior a la presión parcial de hidrógeno de la etapa a1).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



