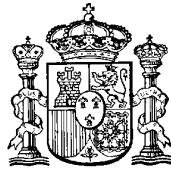


(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 292 760**

(51) Int. Cl.:

C10G 29/00 (2006.01)**C10G 69/12** (2006.01)**C10G 29/20** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02731986 .2**(86) Fecha de presentación : **31.05.2002**(87) Número de publicación de la solicitud: **1412456**(87) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

(54) Título: **Procedimiento multifásico para la retirada de azufre de componentes para la combinación de combustibles para transporte.**

(30) Prioridad: **31.07.2001 US 918984**

(73) Titular/es: **BP Corporation North America Inc.
4101 Winfield Road, Mail Code 5 East
Warrenville, Illinois 60555, US**

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

(72) Inventor/es: **Pradhan, Vivek, R.;
Burnett, Ptoshia, A.;
McDaniel, Stacey y
Hodges, Michael**

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

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 multifásico para la retirada de azufre de componentes para la combinación de combustibles para transporte.

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a combustibles para transporte que son líquidos en condiciones ambientales y típicamente derivan de petróleo natural. Ampliamente, se refiere a procedimientos multifásicos integrados para producir productos de contenido de azufre reducido a partir de un material de alimentación en donde el material de alimentación está comprendido por cantidades limitadas de compuestos orgánicos que contienen azufre como impurezas no deseadas. Más particularmente, la invención se refiere a procedimientos multifásicos integrados que incluyen el tratamiento de una corriente de refinería con un adsorbente sólido para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico, la conversión química de una o más de las impurezas que contienen azufre en productos de punto de ebullición superior mediante alquilación usando una primera fase de contacto con catalizador a temperaturas elevadas y una fase de contacto con catalizador subsiguiente a temperaturas elevadas inferiores, y retirar los productos de punto de ebullición superior mediante destilación fraccionada. Los procedimientos integrados de esta invención incluyen ventajosamente la hidrogenación selectiva de la fracción de alto punto de ebullición, con lo que la incorporación de hidrógeno en compuestos hidrocarbonados, compuestos orgánicos que contienen azufre y/o compuestos orgánicos que contienen nitrógeno favorece mediante hidrogenación la retirada de azufre y/o nitrógeno. Los productos pueden usarse directamente como combustibles de transporte y/o componentes de combinación para proporcionar combustibles que son más beneficiosos para el medio ambiente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Se sabe que los motores de combustión interna han revolucionado el transporte después de su invención durante las últimas décadas del siglo XIX. Mientras otros, incluyendo Benz y Gottlieb Wilhelm Daimler, inventaron y desarrollaron motores usando ignición eléctrica de un combustible tal como gasolina, Rudolf C. K. Diesel inventó y construyó el motor que recibe su nombre que emplea compresión para la autoignición del combustible para utilizar combustibles orgánicos de bajo coste. El desarrollo igual, si no más importante, de motores de ignición por chispa mejorados para el uso en el transporte ha avanzado mano a mano con mejoras en las composiciones de combustibles de gasolina. Los motores de gasolina de altas prestaciones modernos demandan siempre una especificación más avanzada de composiciones de combustible, pero el coste sigue siendo una consideración importante.

En la actualidad la mayoría de los combustibles para el transporte se derivan de petróleo natural. En efecto, el petróleo es todavía la principal fuente mundial de hidrocarburos usados como combustible y material de alimentación petroquímico. Aunque las composiciones del petróleo natural o los crudos petrolíferos se varían significativamente, todos los crudos contienen compuestos de azufre y la mayoría contienen compuesto de nitrógeno que también pueden contener oxígeno, pero el contenido de oxígeno de la mayoría de los crudos es bajo. Generalmente, la concentración de azufre en el crudo es menor de 8 por ciento, teniendo la mayoría de los crudos concentraciones de azufre en el intervalo de 0,5 a 1,5 por ciento. La concentración de nitrógeno es habitualmente menor de 0,2 por ciento, pero puede ser tan alta como 1,6 por ciento.

El crudo petrolífero rara vez se usa en la forma producida en el pozo, sino que se convierte en refinerías petrolíferas en una amplia gama de combustibles y materiales de alimentación petroquímicos. Típicamente, los combustibles para el transporte se producen mediante el procesamiento y la combinación de fracciones destiladas procedentes del crudo para cumplir las especificaciones de uso final particulares. Debido a que la mayoría de los crudos disponibles hoy en día en gran cantidad tienen alto contenido de azufre, las fracciones destiladas deben desulfurizarse para dar productos que cumplan especificaciones de comportamiento y/o patrones medioambientales. Los compuestos orgánicos que contienen azufre en los combustibles continúan siendo una fuente principal de contaminación ambiental. Durante la combustión, se convierten en óxidos de azufre que, a su vez, dan lugar a oxiácidos de azufre y, además, contribuyen a emisiones de partículas.

De cara a estrechar cada vez más las especificaciones del azufre en los combustibles de transporte, la retirada de azufre de los materiales de alimentación y los productos petrolíferos se hará crecientemente importante en los años venideros. Aunque la legislación sobre el azufre en gasóleo en Europa, Japón y los EE.UU. ha disminuido recientemente la especificación hasta 0,05 por ciento en peso (máximo), las indicaciones son que las especificaciones futuras pueden disminuir mucho el nivel de 0,05 por ciento en peso actual. La legislación sobre el azufre en la gasolina en los EE.UU. limita ahora cada refinería a un promedio de 30 partes por millón. En 2006 y después, la especificación media se reemplazará por un techo de 80 partes por millón máximo.

El procedimiento de craqueo catalítico fluidizado es uno de los principales procedimientos de refinado que se emplea actualmente en la conversión de petróleo en combustibles deseables tales como gasolina y gasóleo. En este procedimiento, un material de alimentación hidrocarbonado de alto peso molecular se convierte en productos de peso molecular inferior a través del contacto con partículas catalíticas sólidas finamente divididas calientes en un estado fluidizado dispersado. Los materiales de alimentación hidrocarbonados adecuados hierven típicamente dentro del intervalo de 205°C a 650°C y habitualmente se ponen en contacto con el catalizador a temperaturas en el intervalo de 450°C a 650°C. Materiales de alimentación adecuados incluyen diversas fracciones de aceite mineral tales como

ES 2 292 760 T3

gasóleos ligeros, gasóleos pesados, gasóleos de amplio intervalo, gasóleos de vacío, querosenos, aceites decantados, fracciones residuales, crudos petrolíferos reducidos y aceites de ciclo que se derivan de cualquiera de estos así como fracciones derivadas de petróleos de esquisto bituminoso, procesamiento de arenas asfálticas y licuefacción de hulla. Los productos procedentes de un procedimiento de craqueo catalítico fluidizado se basan típicamente en el punto de ebullición e incluyen nafta ligera (que hierve entre 10°C y 221°C), nafta pesada (que hierve entre 10°C y 249°C), queroseno (que hierve entre 160°C y 300°C), aceite de ciclo ligero (que hierve entre 221°C y 345°C) y aceite de ciclo pesado (que hierve a temperaturas superiores a 345°C).

No solo el procedimiento de craqueo catalítico fluidizado proporciona una parte significativa de las reservas de gasolina en los Estados Unidos, también proporciona una gran proporción del azufre que aparece en esta reserva. El azufre en los productos líquidos procedentes de este procedimiento está en la forma de compuestos azufrados orgánicos y es una impureza no deseable que se convierte en óxidos de azufre cuando estos productos se utilizan como un combustible. Estos óxidos de azufre son contaminantes atmosféricos perjudiciales. Además, pueden desactivar muchos de los catalizadores que se han desarrollado para los convertidores catalíticos que se usan en automóviles para catalizar la conversión de emisiones de escape del motor perjudiciales en gases que son menos nocivos. De acuerdo con esto, es deseable reducir el contenido de azufre de productos de craqueo catalítico hasta los niveles más bajos posibles.

Las impurezas que contienen azufre de gasolinas de destilación directa, que se preparan mediante destilación simple de crudo petrolífero, son habitualmente muy distintas de las de las gasolinas craqueadas. Las primeras contienen principalmente mercaptanos y sulfuros, mientras que las últimas son ricas en tiofeno, benzotiofeno y derivados de tiofeno y benzotiofeno.

Se obtienen convencionalmente productos de bajo contenido de azufre a partir del procedimiento de craqueo catalítico hidrotratando bien el material de alimentación para el procedimiento o bien los productos procedentes del procedimiento. El hidrotratamiento implica el tratamiento de productos del procedimiento de craqueo con hidrógeno en presencia de un catalizador y da como resultado la conversión del azufre de las impurezas que contienen azufre en sulfuro de hidrógeno, que puede separarse y convertirse en azufre elemental. Desgraciadamente, este tipo de procesamiento típicamente es bastante costoso debido a que requiere una fuente de hidrógeno, un equipo de procesamiento de alta presión, catalizadores de hidrotratamiento costosos y una planta de recuperación de azufre para la conversión del sulfuro de hidrógeno resultante en azufre elemental. Además, el procedimiento de hidrotratamiento puede dar como resultado una destrucción no deseada de olefinas del material de alimentación convirtiéndolas en hidrocarburos saturados a través de hidrogenación. Esta destrucción de olefinas mediante hidrogenación habitualmente no es deseable debido a que da como resultado el consumo de hidrógeno costoso y también debido a que las olefinas son valiosas como componentes de alto octanaje de la gasolina. Como un ejemplo, la nafta de un intervalo de ebullición de gasolina procedente de un procedimiento de craqueo catalítico tiene un índice de octano relativamente alto como resultado de un gran contenido de olefinas. Hidrotratar tal material provoca una reducción en el contenido de olefinas además de la desulfurización deseada, y el índice de octano del producto hidrotratado disminuye a medida que se incrementa el grado de desulfurización.

Pueden usarse catalizadores de hidrodesulfurización convencionales para retirar una porción principal del azufre de los destilados de petróleo para la combinación de combustibles de refinería para transporte, pero no son eficaces para retirar azufre de compuestos en los que el átomo de azufre está estéricamente impedido como en compuestos azufrados aromáticos de varios anillos. Esto es especialmente cierto cuando el heteroátomo de azufre está doblemente impedido (por ejemplo, 4,6-dimetildibenzotiofeno). Usar catalizadores de hidrodesulfurización convencionales a altas temperaturas provocaría pérdida de rendimiento, coquificación del catalizador más rápida y deterioro de la calidad del producto (por ejemplo, color). Usar alta presión requiere un gran desembolso de capital. De acuerdo con esto, existe una necesidad de un procedimiento económico para la retirada eficaz de impurezas que contienen azufre de líquidos hidrocarbonados de destilado. También existe una necesidad de un procedimiento tal que pueda usarse para retirar impurezas que contienen azufre de líquidos hidrocarbonados de destilado, tales como productos procedentes de un procedimiento de craqueo catalítico fluidizado, que son altamente olefínicos y contienen compuestos tanto tiofénicos como benzotiofénicos como impurezas no deseadas.

Para cumplir las especificaciones más estrictas en el futuro, tales compuestos de azufre impididos también tendrán que retirarse de materiales de alimentación y productos de destilado. Existe una presión necesaria para la retirada económica de azufre de combustibles de refinería para transporte, especialmente de componentes para gasolina.

La técnica está repleta de procedimientos que se dice que retiran azufre de materiales de alimentación y productos de destilado. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 6.087.544, a nombre de Robert J. Wittenbrink, Darryl P. Klein, Michele S Touvelle, Michel Daage y Paul J. Berlowitz, se refiere a procesar una corriente de alimentación de destilado para producir combustibles de destilado que tienen un nivel de azufre inferior que la corriente de alimentación de destilado. Tales combustibles se producen fraccionando una corriente de alimentación de destilado en una fracción ligera, que contiene solo de 50 a 100 ppm de azufre, y una fracción pesada. La fracción ligera se hidrotrata para retirar substancialmente todo el azufre de la misma. La fracción ligera desulfurizada se combina a continuación con la mitad de la fracción pesada para producir un combustible de destilado de bajo contenido de azufre, por ejemplo 85 por ciento en peso de fracción ligera desulfurizada y 15 por ciento en peso de fracción pesada no tratada reduciendo el nivel de azufre de 663 ppm a 310 ppm. Sin embargo, para obtener este nivel de azufre bajo solo 85 por ciento de la corriente de alimentación de destilado se recupera como un producto de combustible de destilado de bajo contenido de azufre.

ES 2 292 760 T3

- La Patente de EE.UU. Nº 2.448.211, a nombre de Philip D. Caesar y otros, indica que el tiofeno y sus derivados pueden alquilarse mediante reacción con hidrocarburos olefínicos a una temperatura entre 140 y 400°C en presencia de un catalizador tal como una arcilla natural activada o un material compuesto de adsorbente sintético de sílice y al menos un óxido metálico anfótero. Catalizadores de arcilla natural activada adecuados incluyen catalizadores de arcilla sobre los que se ha precipitado cloruro de zinc o ácido fosfórico. Catalizadores de sílice-óxido metálico anfótero adecuados incluyen combinaciones de sílice con materiales tales como álumina, zirconia, ceria y toria. La Patente de EE.UU. Nº 2.469.823, a nombre de Rowland C. Hansford y Philip D. Caesar, muestra que puede usarse trifluoruro de boro para catalizar la alquilación de tiofeno y alquiltiofenos con agentes alquilantes tales como hidrocarburos olefínicos, haluros de alquilo, alcoholes y mercaptanos. Además, la Patente de EE.UU. Nº 2.921.081, a nombre de Zimmerschied y otros, describe que pueden prepararse catalizadores sólidos ácidos combinando un compuesto de zirconio seleccionado del grupo que consiste en dióxido de zirconio y los haluros de zirconio con un ácido seleccionado de un grupo que consiste en ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico y ácido trifosfórico. La referencia de Zimmerschied y otros también muestra que el tiofeno puede alquilarse con propileno a una temperatura de 227°C en presencia de tal catalizador.
- La Patente de EE.UU. Nº 2.563.087, a nombre de Jerome A. Vesely, indica que el tiofeno puede retirarse de hidrocarburos aromáticos mediante la alquilación selectiva del tiofeno y la separación del alquilado de tiofeno resultante mediante destilación. La alquilación selectiva se lleva a cabo mezclando el hidrocarburo aromático contaminado con tiofeno con un agente alquilante y poniendo en contacto la mezcla con un catalizador de alquilación a una temperatura cuidadosamente controlada en el intervalo de -20°C a 85°C. Se describe que agentes alquilantes adecuados incluyen olefinas, mercaptanos, ésteres de ácidos minerales y compuestos alcoxilados tales como alcoholes alifáticos, éteres y ésteres de ácidos carboxílicos. También se describe que catalizadores de alquilación adecuados incluyen los siguientes: (1) los haluros metálicos de Friedel-Crafts, que se usan preferiblemente en forma anhidra; (2) un ácido fosfórico, preferiblemente ácido pirofosfórico, o una mezcla de tal material con ácido sulfúrico en la que la relación en volumen de ácido sulfúrico a fosfórico es menor de aproximadamente 4:1; y (3) una mezcla de un ácido fosfórico, tal como ácido ortofosfórico o ácido pirofosfórico, con un adsorbente silíceo, tal como kiéselgur o una arcilla silícea, que se ha calcinado hasta una temperatura de 400°C a 500°C para formar una combinación de ácido silicofosfórico que comúnmente se denomina un catalizador de ácido fosfórico sólido.
- La Patente de EE.UU. Nº 3.894.941, a nombre de Paul G. Bercik y Kirk J. Metzger, describe un método para convertir mercaptanos en sulfuros de alquilo, sulfuros orgánicos desazufrados, poniendo en contacto la alimentación hidrocarbonada que contiene mercaptanos que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y libre de sulfuro de hidrógeno con una olefina terciaria de un grupo seleccionado, en presencia de un catalizador que comprende metales del Grupo VI-B o el Grupo VIII y un soporte que consiste en aluminosilicatos semicristalinos y silicealúminas amorfas. La patente indica que las concentraciones de olefina terciaria en la zona de conversión están en el intervalo de 0,1 a 20 por ciento en volumen de líquido. Aunque se dice que el producto está substancialmente libre de mercaptanos, el nivel de azufre elemental no se ha reducido mediante este método.
- La Patente de EE.UU. Nº 4.775.462, a nombre de Tamotsu Imai y Jeffery C. Bricker, describe un método no oxidativo para desazufrar una fracción hidrocarbonada azufrada en la que los mercaptanos se convierten en tioéteres que se dice que son aceptables en combustibles. El método implica poner en contacto una fracción hidrocarbonada que contiene mercaptanos con un catalizador que consiste en un óxido inorgánico ácido, una resina de ácido sulfónico polímera, un compuesto de intercalado, un catalizador ácido sólido, un haluro de boro dispersado sobre álumina o un haluro de aluminio dispersado sobre álumina, en presencia de un hidrocarburo insaturado igual a la cantidad molar de mercaptanos, típicamente de 0,01 por ciento en peso a 20 por ciento en peso. Aunque se dice que el producto está substancialmente libre de mercaptanos, el nivel de azufre elemental no se ha reducido mediante este procedimiento.
- La Patente de EE.UU. Nº 5.171.916, a nombre de Quany N. Le y Michael S. Sarli, describe un procedimiento para mejorar la calidad de un aceite de ciclo ligero: (A) alquilando los compuestos aromáticos que contienen heteroátomos del aceite de ciclo con un hidrocarburo alifático que tiene de 14 a 24 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínico a través del uso de un catalizador de metalosilicato cristalino; y (B) separando el producto de alquilación de alto punto de ebullición en el intervalo de ebullición de lubricantes del aceite de ciclo ligero no convertido mediante destilación fraccionada. También indica que el aceite de ciclo ligero no convertido tiene un contenido de azufre y nitrógeno reducido, y el producto de alquilación de alto punto de ebullición es útil como un material de base de lubricante aromático alquilado sintético.
- La Patente de EE.UU. Nº 5.599.441, a nombre de Nick A. Collins y Jeffrey C. Trewella, describe un procedimiento para retirar compuestos azufrados tiofénicos de una nafta craqueada: (A) poniendo en contacto la nafta con un catalizador ácido para alquilar los compuestos tiofénicos usando las olefinas presentes en la nafta como un agente alquilante; (B) retirando una corriente efluente de la zona de alquilación; y (D) separando los compuestos tiofénicos alquilados de la corriente efluente de la zona de alquilación mediante destilación fraccionada. También indica que pueden añadirse olefinas adicionales a la nafta craqueada para proporcionar agente alquilante adicional para el procedimiento.
- Más recientemente, la Patente de EE.UU. Nº 6.024.865, a nombre de Bruce D. Alexander, George A. Huff, Vivek R. Pradhan, William J. Reagan y Roger H. Cayton, describía un producto de contenido de azufre reducido que se produce a partir de un material de alimentación que está comprendido por una mezcla de hidrocarburos e incluye compuestos aromáticos que contienen azufre como impurezas no deseadas. El procedimiento implica separar el material de alimentación mediante destilación fraccionada en una fracción de punto de ebullición inferior que contiene las impurezas aromáticas que contienen azufre más volátiles y al menos una fracción de punto de ebullición superior

que contiene las impurezas aromáticas que contienen azufre menos volátiles. Cada fracción se somete a continuación separadamente a condiciones de reacción que son eficaces para convertir al menos una porción de su contenido de impurezas aromáticas que contienen azufre en productos que contienen azufre de punto de ebullición superior mediante alquilación con un agente alquilante en presencia de un catalizador ácido. Los productos que contienen azufre de punto de ebullición superior se retiran mediante destilación fraccionada. También se indica que la alquilación puede alcanzarse en fases con tal de que las condiciones de alquilación sean menos intensivas en la fase de alquilación inicial que en la fase secundaria, por ejemplo, a través del uso de una temperatura inferior en la primera fase en oposición a una temperatura superior en una fase secundaria.

- 10 La Patente de EE.UU. Nº 6.059.962, a nombre de Bruce D. Alexander, George A. Huff, Vivek R. Pradhan, William J. Reagan y Roger H. Clayton, describía un producto de contenido de azufre reducido producido en un procedimiento multifásico a partir de un material de alimentación que está comprendido por una mezcla de hidrocarburos e incluye compuestos aromáticos que contienen azufre como impurezas no deseadas. La primera fase implica: (1) someter el material de alimentación a condiciones de alquilación que son eficaces para convertir una porción de las impurezas 15 en productos que contienen azufre de punto de ebullición superior y (2) separar los productos resultantes mediante destilación fraccionada en una fracción de punto de ebullición inferior y una fracción de punto de ebullición superior. La fracción de punto de ebullición inferior está comprendida por hidrocarburos y es de contenido de azufre reducido con relación al material de alimentación. La fracción de punto de ebullición superior está comprendida por hidrocarburos y contiene impurezas aromáticas que contienen azufre no convertidas y también los productos que contienen 20 azufre de punto de ebullición superior. Cada fase subsiguiente implica: (1) someter la fracción de punto de ebullición superior procedente de la fase precedente a condiciones de alquilación que son eficaces para convertir al menos una porción de su contenido de compuestos aromáticos que contienen azufre en productos que contienen azufre de punto de ebullición superior, y (2) separar los productos resultantes mediante destilación fraccionada en una fracción hidrocarbonada de punto de ebullición inferior y una fracción de punto de ebullición superior que contiene productos 25 de alquilación que contienen azufre de punto de ebullición superior. El producto hidrocarbonado total de contenido de azufre reducido procedente del procedimiento está comprendido por las fracciones de punto de ebullición inferior procedentes de diversas fases. De nuevo, se indica que la alquilación puede alcanzarse en fases con tal de que las condiciones de alquilación sean menos intensivas en la fase de alquilación inicial que en una fase secundaria, por ejemplo, a través del uso de una temperatura inferior en la primera fase en oposición a una temperatura superior en una fase 30 secundaria.

Por lo tanto, existe una necesidad actual de procedimientos catalíticos para preparar productos de contenido de azufre reducido a partir de un material de alimentación, en donde el material de alimentación está comprendido por cantidades limitadas de compuestos orgánicos que contienen azufre y que contienen nitrógeno como impurezas no 35 deseadas, en particular, procedimientos que no tengan las desventajas anteriores. Un objetivo adicional de la invención es proporcionar procedimientos económicos para la retirada eficaz de impurezas de un material de alimentación hidrocarbonado.

Un procedimiento mejorado debe ser una secuencia integrada, llevada a cabo en fase líquida usando un sistema 40 catalítico promotor de la alquilación adecuado, preferiblemente un catalizador de alquilación capaz de potenciar la incorporación de olefinas en compuestos orgánicos que contienen azufre favoreciendo de ese modo la retirada de azufre o nitrógeno de una mezcla de compuestos orgánicos adecuados como componentes de combinación para combustibles de refinería para transporte líquidos en condiciones ambientales.

45 Ventajosamente, un procedimiento de desulfurización mejorado minimizará la formación de coproductos no deseados, tal como la formación de oligómeros y polímeros no deseados procedentes de la polimerización de agentes alquilantes olefínicos. Beneficiosamente, un procedimiento de desulfurización mejorado retirará eficazmente impurezas que contienen azufre de una nafta craqueada olefínica, pero no reducirá significativamente el octanaje de la nafta.

50 Esta invención se dirige a vencer los problemas indicados anteriormente para proporcionar componentes para la combinación de refinería de combustibles para transporte beneficiosos para el medio ambiente.

Sumario de la invención

55 Se describen procedimientos económicos para la producción de componentes para combinación de refinería de combustibles para transporte mediante procedimientos multifásicos integrados que incluyen el tratamiento de una corriente de refinería ligera con un adsorbente sólido para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico, la conversión química de una o más de las impurezas que contienen azufre en productos de punto de ebullición superior 60 a través de alquilación mediante olefinas, y retirar beneficiosa mente los productos de punto de ebullición superior mediante destilación fraccionada. Esta invención contempla el tratamiento de materiales hidrocarbonados de diversos tipos, especialmente aceites hidrocarbonados de origen petrolero que contienen azufre. En general, los contenidos de azufre de los aceites están por encima de 1 por ciento y varían hasta 2 ó 3 por ciento. Los procedimientos de la invención son particularmente adecuados para el tratamiento de una corriente de alimentación de refinería comprendida 65 por gasolina, queroseno, nafta ligera, nafta pesada y aceite de ciclo ligero, y preferiblemente una nafta procedente de procedimientos de craqueo catalítico y/o térmico.

ES 2 292 760 T3

Los procedimientos de retirada de azufre multifásicos de la invención implican el uso ventajoso de un catalizador de alquilación en una zona de alquilación inicial, al menos una zona de alquilación subsiguiente que se hacen funcionar en condiciones menos rigurosas que la zona de alquilación inicial y posteriormente como el adsorbente sólido para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico de la alimentación a la zona de alquilación inicial. Beneficiosamente, los productos formados contienen compuestos azufrados orgánicos de peso molecular superior que los mercaptanos correspondientes, sulfuros y compuestos aromáticos que contienen azufre, tales como compuestos tiofénicos y benzotiofénicos, en el material de alimentación.

En un aspecto, esta invención proporciona un procedimiento para la producción de productos que son líquidos en condiciones ambientales y contienen compuestos azufrados orgánicos de peso molecular superior que compuestos que contienen azufre correspondientes en el material de alimentación, procedimiento que comprende las características técnicas que se describen en la reivindicación 1.

En una modalidad preferida de la invención, el procedimiento proporciona la producción de productos que son líquidos en condiciones ambientales y tienen un contenido de azufre reducido con relación al material de alimentación, procedimiento que comprende las características técnicas que se describen en la reivindicación 11.

En modalidades preferidas de la invención el procedimiento multifásico proporciona una fracción de bajo punto de ebullición que tiene un contenido de azufre de menos de 30 partes por millón. Se prefieren más modalidades que proporcionan productos que tienen un contenido de azufre de menos de 15 partes por millón y lo más preferiblemente menos 10 partes por millón.

Otros aspectos de la invención incluyen composiciones formadas por cualquier procedimiento descrito aquí. Tales composiciones tienen un contenido de azufre de menos de 50 partes por millón, preferiblemente menos de 30 partes por millón, más preferiblemente tienen un contenido de azufre de menos de 15 partes por millón y lo más preferiblemente menos de 10 partes por millón.

Materiales de alimentación adecuados incluyen productos de procedimientos de craqueo de refinería que consisten esencialmente en un material que hierve entre 200°C y 425°C. Preferiblemente, tal corriente de refinería consiste esencialmente en material que hierve entre 220 y 400°C y más preferiblemente que hierve entre 275°C y 375°C. Cuando el material de alimentación seleccionado es una nafta procedente de un procedimiento de craqueo de refinería, el material de alimentación consiste esencialmente en material que hierve entre 20°C y 250°C. Preferiblemente, el material de alimentación es una corriente de nafta que consiste esencialmente en material que hierve entre 40°C y 225°C y más preferiblemente que hierve entre 60°C y 200°C.

Beneficiosamente, para procedimientos de la invención, el material de alimentación está comprendido por una nafta tratada que se prepara retirando impurezas que contienen nitrógeno básico de una nafta producida mediante un procedimiento de craqueo catalítico. Preferiblemente, el contenido de olefinas del material de alimentación es al menos igual sobre una base molar que el de compuestos orgánicos que contienen azufre.

De acuerdo con la invención, el catalizador ácido de la fase de contacto inicial es el mismo o diferente que el de la fase de contacto subsiguiente. Ventajosamente, se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido como el catalizador ácido en al menos una de las fases de contacto. De acuerdo con modalidades preferidas de la invención, el catalizador ácido de la fase de contacto subsiguiente está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso de la primera fase de contacto, y el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir del catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto y/o la fase de contacto subsiguiente. Más preferiblemente, se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido como el catalizador ácido en la fase de contacto inicial a temperaturas elevadas, posteriormente como el catalizador ácido de la fase de contacto subsiguiente en condiciones menos rigurosas para la alquilación y finalmente como el adsorbente sólido para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico de la alimentación a la zona de alquilación inicial.

Beneficiosamente, las temperaturas usadas en la fase de contacto subsiguiente son al menos 10°C inferiores que una media de las temperaturas elevadas en la fase de contacto inicial. La diferencia de temperatura entre la fase de alquilación inicial y la fase subsiguiente preferiblemente está en un intervalo de 10°C negativos a 115°C negativos, más preferiblemente en un intervalo de 15°C negativos a 75°C negativos. Cuando se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido como el catalizador ácido en al menos una de las fases de contacto, las temperaturas usadas en la fase de contacto subsiguiente son preferiblemente al menos 25°C inferiores que una media de las temperaturas elevadas en la fase de contacto inicial, y más preferiblemente al menos 45°C inferiores.

En un aspecto de esta invención las temperaturas elevadas usadas en la fase de contacto inicial están en un intervalo de 50°C a 260°C, preferiblemente de 120°C a 250°C. Cuando se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido como el catalizador ácido en una fase de contacto inicial, las temperaturas elevadas están preferiblemente en un intervalo de temperatura de 140°C a 220°C y más preferiblemente en un intervalo de 160°C a 190°C. Cuando se usa un catalizador de ácido fosfórico como el catalizador ácido en ambas fases de contacto, las temperaturas en la fase subsiguiente están preferiblemente en un intervalo de temperatura de 90°C a 250°C, preferiblemente a temperaturas en un intervalo de 100°C a 235°C y más preferiblemente a temperaturas en un intervalo de 110°C a 220°C.

ES 2 292 760 T3

En un aspecto de esta invención el punto de corte de temperatura en la fase de destilación que separa la fracción de bajo punto de ebullición y la fracción de alto punto de ebullición está en el intervalo de 70°C a 200°C y preferiblemente en el intervalo de 150°C a 190°C. Ventajosamente, la fracción de alto punto de ebullición tiene un punto final de destilación que está por debajo de 249°C.

5

En otro aspecto, esta invención proporciona una fracción de bajo punto de ebullición que tiene un punto final de destilación y una fracción de alto punto de ebullición que tiene un punto de ebullición inicial tales que el punto final de destilación y el punto de ebullición inicial están en el intervalo de 80°C a 220°C.

- 10 En otro aspecto más, esta invención proporciona un procedimiento para la producción de productos que son líquidos en condiciones ambientales y tienen un contenido de azufre reducido con relación al material de alimentación, procedimiento que comprende: (a) proporcionar un material de alimentación que comprende una mezcla de hidrocarburos que incluye olefinas y compuestos orgánicos que contienen azufre, consistiendo el material de alimentación esencialmente en material que hierve entre 60°C y 345°C y que tiene un contenido de azufre de hasta 4.000 ó 5.000 partes por millón y un contenido de nitrógeno de hasta 2.000 partes por millón, (b) hacer pasar el material de alimentación a través de un lecho de adsorbente sólido, bajo condiciones adecuadas para la adsorción dentro del lecho, para efectuar una adsorción y/o complejación selectiva de al menos una porción de los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno contenidos con el adsorbente, y de ese modo obtener un efluente procedente del lecho que contiene menos compuestos orgánicos que contienen nitrógeno que el material de alimentación, (c) en una primera fase de contacto a 15 temperaturas elevadas de 50°C a 200°C, formar una corriente de productos inicial poniendo en contacto el material de alimentación con un catalizador ácido, corriente de productos en la que una porción de los compuestos orgánicos que contienen azufre se convierte en un material que contiene azufre de punto de ebullición superior a través de alquilación mediante las olefinas, (d) en una fase de contacto subsiguiente y a temperaturas al menos 10°C inferiores a una media de las temperaturas elevadas en la fase de contacto inicial, formar una corriente de productos subsiguiente poniendo 20 en contacto al menos una porción de la corriente de productos inicial con un catalizador ácido, corriente de productos en la que una porción de los compuestos que contienen azufre se convierte en un material que contiene azufre de punto de ebullición superior a través de alquilación mediante las olefinas, (e) fraccionar la corriente de productos subsiguiente mediante destilación para proporcionar al menos una fracción de bajo punto de ebullición que consiste 25 en una fracción pobre en azufre y rica en compuestos monoaromáticos que tiene un contenido de azufre menor de 50 partes por millón y una fracción de alto punto de ebullición que consiste en una fracción rica en azufre y pobre en compuestos monoaromáticos que contiene el resto del azufre, (f) tratar la fracción de alto punto de ebullición con una fuente gaseosa de dihidrógeno en condiciones de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación que exhibe una capacidad para potenciar la incorporación de hidrógeno en uno o más de los compuestos orgánicos que 30 contienen azufre y bajo condiciones adecuadas para la hidrogenación de uno o más de los compuestos orgánicos que contienen azufre, y (g) recuperar un líquido de alto punto de ebullición que tiene un contenido de azufre menor de 50 partes por millón, y está substancialmente libre de sulfuro de hidrógeno. Ventajosamente, la totalidad o una porción 35 del líquido de alto punto de ebullición substancialmente libre de sulfuro de hidrógeno se combina con al menos una fracción de bajo punto de ebullición de la destilación.
- 40 En un aspecto adicional de esta invención, el hidrotratamiento del destilado de petróleo emplea al menos un lecho de catalizador de hidrogenación que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, molibdeno y volframio.

45 Ventajosamente, poner en contacto el material de alimentación de alto punto de ebullición con una fuente gaseosa de dihidrógeno emplea al menos un lecho de catalizador de hidrogenación que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, molibdeno y volframio.

Generalmente, catalizadores de hidrogenación útiles comprenden al menos un metal activo, seleccionado de los 50 elementos de transición *d* de la Tabla Periódica, cada uno incorporado sobre un soporte inerte en una cantidad de 0,1 por ciento a 30 por ciento en peso del catalizador total. Metales activos adecuados incluyen los elementos de transición *d* de los elementos de la Tabla Periódica que tienen un número atómico de 21 a 30, 39 a 48 y 72 a 78.

55 Un catalizador útil para el hidrotratamiento comprende un componente capaz de potenciar la incorporación de hidrógeno en una mezcla de compuestos orgánicos para formar de ese modo al menos sulfuro de hidrógeno y un componente de soporte de catalizador. El componente de soporte de catalizador comprende típicamente un óxido inorgánico refractario tal como sílice, álumina o sílice-alúmina. Los óxidos inorgánicos refractarios, adecuados para el uso en la presente invención, tienen preferiblemente un diámetro de poros que varía de 50 a 200 ángstroms y más preferiblemente de 80 a 150 ángstroms para los mejores resultados. Ventajosamente, el componente de soporte de catalizador comprende un óxido inorgánico refractario tal como álumina.

60 El hidrotratamiento del destilado de refinería emplea preferiblemente al menos un lecho de catalizador de hidrogenación que comprende cobalto y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, molibdeno y volframio, cada uno incorporado sobre un soporte inerte en una cantidad de 0,1 por ciento a 20 por ciento en peso del catalizador total.

65 La puesta en contacto de la fracción de alto punto de ebullición con una fuente gaseosa de dihidrógeno emplea preferiblemente al menos un lecho de catalizador de hidrogenación que comprende níquel y uno o más metales se-

ES 2 292 760 T3

lecciónados del grupo que consiste en molibdeno y volframio, cada uno incorporado sobre un soporte inerte en una cantidad de 0,1 por ciento a 20 por ciento en peso del catalizador total.

Esta invención es particularmente útil para compuestos orgánicos que contienen azufre en el material de alimentación de oxidación que incluye compuestos en los que el átomo de azufre está estéricamente impedido, como por ejemplo en compuestos azufrados aromáticos de varios anillos. Típicamente, los compuestos orgánicos que contienen azufre incluyen al menos sulfuros, sulfuros heteroaromáticos y/o compuestos seleccionados del grupo que consiste en benzotiofenos y dibenzotiofenos substituidos.

Los catalizadores de hidrogenación contienen beneficiosamente una combinación de metales. Se prefieren catalizadores de hidrogenación que contienen al menos dos metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, molibdeno y volframio. Más preferiblemente, los cometales son cobalto y molibdeno o níquel y molibdeno. Ventajosamente, el catalizador de hidrogenación comprende al menos dos metales activos, cada uno incorporado sobre un soporte de óxido metálico, tal como álumina, en una cantidad de 0,1 por ciento a 20 por ciento en peso del catalizador total.

Para una comprensión más completa de la presente invención, debe hacerse referencia ahora a las modalidades ilustradas con mayor detalle en el dibujo adjunto y descritas posteriormente a modo de ejemplos en la invención.

20 Breve descripción del dibujo

El dibujo es un diagrama de flujo esquemático que representa un aspecto preferido de la presente invención para la producción continua de componentes para la combinación de combustibles para transporte que son líquidos en condiciones ambientales. Elementos de la invención en este diagrama de flujo esquemático incluyen el pretratamiento secuencial de nafta ligera con un líquido acético y posteriormente un adsorbente sólido para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico, alquilar la nafta tratada en una serie de dos reacciones de alquilación en condiciones sucesivamente menos rigurosas, y fraccionar el alquilado para proporcionar un componente de combinación de bajo punto de ebullición que consiste en una fracción pobre en azufre y una fracción rica en azufre de alto punto de ebullición. Esta fracción de alto punto de ebullición se trata adicionalmente mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar la fracción de alto punto de ebullición con una fuente de dihidrógeno (hidrógeno molecular) en condiciones de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación para favorecer mediante hidrogenación la retirada de azufre y/o nitrógeno de la fracción hidrotratada.

Descripción general

Materiales de alimentación adecuados para el uso en esta invención se derivan de destilados de petróleo que comprenden generalmente la mayoría de las corrientes de refinería que consisten substancialmente en compuestos hidrocarbonados que son líquidos en condiciones ambientales. Los destilados de petróleo son líquidos que hierven a lo largo de un intervalo ya sea ancho o estrecho de temperaturas dentro del intervalo de 10°C a 345°C. Sin embargo, tales líquidos también se encuentran en el refinado de productos procedentes de la licuefacción de hulla y el procesamiento de petróleo de esquisto bituminoso o arenas asfálticas. Estos materiales de alimentación de destilado pueden variar hasta tanto como 2,5 por ciento en peso de azufre elemental, pero generalmente varían de 0,1 por ciento en peso a 0,9 por ciento en peso de azufre elemental. Los materiales de alimentación de destilado de contenido de azufre superior son generalmente destilados virgen derivados de crudo con alto contenido de azufre, destilados del coquificador y aceites de ciclo catalítico procedentes de unidades de craqueo catalítico fluido que procesan materiales de alimentación de contenido de azufre relativamente superior. El contenido de nitrógeno de materiales de alimentación de destilado en la presente invención también es generalmente una función del contenido de nitrógeno del crudo petrolífero, la capacidad de hidrogenación de una refinería por barril de capacidad de crudo y las disposiciones alternativas de los componentes del material de alimentación de hidrogenación de destilado. Los materiales de alimentación de destilado de contenido de nitrógeno superior son generalmente destilado del coquificador y los aceites del ciclo catalítico. Estos materiales de alimentación de destilado pueden tener concentraciones de nitrógeno totales que varían hasta tanto como 2000 partes por millón, pero generalmente varían de 5 partes por millón a 900 partes por millón.

Corrientes de refinería adecuadas tienen generalmente una gravedad API que varía de 10° API a 100° API, preferiblemente de 10° API a 75 ó 100° API, y más preferiblemente de 15° API a 50° API para los mejores resultados. Estas corrientes incluyen, pero no se limitan a, nafta de procedimiento catalítico fluido, nafta de procedimiento fluido o retardado, nafta ligera, nafta del hidrocraqueador, naftas del procedimiento de hidrotratamiento, isomerado y reformado catalítico, y sus combinaciones. Las naftas de reformado catalítico y de procedimiento de craqueo catalítico a menudo pueden dividirse en corrientes de intervalo de ebullición más estrecho tales como naftas catalíticas ligeras y pesadas y reformado catalítico ligero y pesado, que pueden adaptarse específicamente para el uso como un material de alimentación de acuerdo con la invención. Las corrientes preferidas son nafta virgen ligera, naftas de craqueo catalítico incluyendo nafta de la unidad de craqueo catalítico ligera y pesada, reformado catalítico incluyendo reformado catalítico ligero y pesado y derivados de tales corrientes hidrocarbonadas de refinería.

Aunque los procedimientos de retirada de azufre multifásicos de la invención que implican el uso de una zona de alquilación inicial y al menos una zona de alquilación subsiguiente que se hace funcionar en condiciones menos rigurosas que la zona de alquilación inicial son bastante eficaces, son mejores para algunos destilados de petróleo que con otros. Por ejemplo, cuando se aplican a un destilado de petróleo que contiene una cantidad significativa

ES 2 292 760 T3

de hidrocarburos aromáticos, tal como nafta procedente de un procedimiento de craqueo catalítico, la alquilación de hidrocarburos aromáticos en la nafta es una reacción que compite con la alquilación deseada de impurezas que contienen azufre. Esta alquilación competitiva de hidrocarburos aromáticos habitualmente no es deseable debido a que una porción significativa de los productos hidrocarbonados aromáticos alquilados tendrá puntos de ebullición altos no deseables y será rechazada por el procedimiento junto con las impurezas que contienen azufre alquiladas de punto de ebullición alto. Afortunadamente, muchas impurezas que contienen azufre típicas se alquilan más rápidamente que los hidrocarburos aromáticos. De acuerdo con esto, las impurezas que contienen azufre pueden, en un grado limitado, alquilarse selectivamente. Sin embargo, la alquilación competitiva de hidrocarburos aromáticos hace esencialmente imposible alcanzar una retirada substancialmente completa de las impurezas que contienen azufre sin una retirada simultánea y no deseada de cantidades significativas de hidrocarburos aromáticos.

En aspectos de la invención en los que se usa una olefina o una mezcla de olefinas como el agente alquilante, la polimerización de olefinas también competirá, como una reacción secundaria no deseada, con la alquilación deseada de impurezas que contienen azufre. Como una consecuencia de esta reacción competitiva, frecuentemente no es posible alcanzar una alta conversión de las impurezas que contienen azufre en productos de alquilación sin una conversión significativa de agente alquilante olefínico en coproductos polímeros. Tal pérdida de olefinas puede ser muy indeseable, por ejemplo, cuando una nafta olefínica del intervalo de ebullición de la gasolina ha de desulfurizarse y el producto resultante usarse como un material de combinación de gasolina. En este caso, olefinas que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, olefinas que son de alto octanaje y están en el intervalo de ebullición de la gasolina, pueden convertirse en subproductos polímeros de alto punto de ebullición bajo condiciones de alquilación rigurosas y de ese modo perderse como componentes de la gasolina.

Materiales de alimentación más adecuados para el uso en esta invención incluyen cualquiera de las diversas mezclas complejas de hidrocarburos derivadas de corrientes de destilado de refinería que generalmente hierven en un intervalo de temperatura de 50°C a 425°C. Generalmente, tales materiales de alimentación están comprendidos por una mezcla de hidrocarburos, pero contienen una cantidad menor de impurezas orgánicas que contienen azufre, incluyendo impurezas aromáticas tales como compuestos tiofénicos y compuestos benzotiofénicos. Los materiales de alimentación preferidos tienen un punto de ebullición inicial que está por debajo de 79°C y tienen un punto final de destilación que es de 345°C o inferior, y más preferiblemente 249°C o inferior. Si se desea, el material de alimentación puede tener un punto final de destilación de 221°C o inferior.

También se anticipa que una o más de las corrientes de destilado anteriores pueden combinarse para usarse como un material de alimentación. En muchos casos, el comportamiento del combustible de refinería para transporte o los componentes de combinación para el combustible de refinería para transporte obtenidos de los diversos materiales de alimentación alternativos puede ser comparable. En estos casos, logística tal como la disponibilidad volumétrica de una corriente, la localización de la conexión más cercana y la economía a corto plazo pueden ser determinantes en cuanto a qué corriente se utilice.

Los productos de craqueo catalítico son materiales de alimentación altamente preferidos para el uso en esta invención. Los materiales de alimentación de este tipo incluyen líquidos que hierven por debajo de 345°C, tales como nafta ligera, nafta pesada y aceites de ciclo ligeros. Sin embargo, también se apreciará que toda la producción de productos volátiles procedente de un procedimiento de craqueo catalítico puede utilizarse como un material de alimentación en la presente invención. Los productos de craqueo catalítico son un material de alimentación deseable debido a que típicamente contienen un contenido de olefinas relativamente alto, que habitualmente hace innecesario añadir ningún agente alquilante adicional durante la primera fase de alquilación de la invención. Además de compuestos orgánicos que contienen azufre, tales como mercaptanos y sulfuros, compuestos aromáticos que contienen azufre, tales como tiofeno, benzotiofeno y derivados de tiofeno y benzotiofeno, son frecuentemente un componente principal de las impurezas que contienen azufre en productos de craqueo catalítico, y tales impurezas se retiran fácilmente por medio de la presente invención. Por ejemplo, una nafta ligera típica procedente del craqueo catalítico fluidizado de un gasóleo derivado de petróleo puede contener hasta 60 por ciento en peso de olefinas y hasta 0,5 por ciento en peso de azufre, en donde la mayoría del azufre estará en forma de compuestos tiofénicos y benzotiofénicos. Un material de alimentación preferido para el uso en la práctica de esta invención estará comprendido por productos de craqueo catalítico y adicionalmente estará comprendido por al menos 1 por ciento en peso de olefinas. Un material de alimentación altamente preferido estará comprendido por productos de craqueo catalítico y adicionalmente estará comprendido por al menos 5 por ciento en peso de olefinas. Tales materiales de alimentación pueden ser una porción de los productos volátiles procedentes de un procedimiento de craqueo catalítico que se aísla mediante destilación.

En la práctica de esta invención, el material de alimentación contendrá compuestos aromáticos que contienen azufre como impurezas. En una modalidad de la invención, el material de alimentación contendrá compuestos tanto tiofénicos como benzotiofénicos como impurezas. Si se desea, al menos 50 por ciento o incluso más de estos compuestos aromáticos que contienen azufre puede convertirse en material que contiene azufre de punto de ebullición superior en la práctica de esta invención. En una modalidad de la invención, el material de alimentación contendrá benzotiofeno y al menos 50 por ciento del benzotiofeno se convertirá en material que contiene azufre de punto de ebullición superior mediante alquilación y se retirará mediante fraccionación.

Cualquier material ácido que exhiba una capacidad para potenciar la alquilación de compuestos aromáticos que contienen azufre mediante olefinas o alcoholes puede usarse como un catalizador en la práctica de esta invención. Aunque pueden usarse ácidos líquidos, tales como ácido sulfúrico, los catalizadores ácidos sólidos son particularmen-

ES 2 292 760 T3

te deseables, y tales catalizadores ácidos sólidos incluyen ácidos líquidos que están soportados sobre un substrato sólido. Los catalizadores ácidos sólidos se prefieren generalmente sobre los catalizadores líquidos debido a la facilidad con la que la alimentación puede ponerse en contacto con tal material. Por ejemplo, una corriente de alimentación puede simplemente hacerse pasar a través de uno o más lechos fijos de catalizador ácido sólido en partículas a una temperatura adecuada. Según se desee, pueden usarse diferentes catalizadores ácidos en las diversas fases de la invención. Por ejemplo, la rigurosidad de las condiciones de alquilación puede moderarse en la etapa de alquilación de la fase subsiguiente a través del uso de un catalizador menos activo, mientras que puede usarse un catalizador más activo en la etapa de alquilación de la fase inicial.

10 Catalizadores útiles en la práctica de la invención incluyen materiales ácidos tales como catalizadores comprendidos por resinas polímeras ácidas, ácidos soportados y óxidos inorgánicos ácidos. Resinas polímeras ácidas adecuadas incluyen las resinas de ácido sulfónico polímeras que son bien conocidas en la técnica y están disponibles comercialmente. Amberlyst® 35, un producto producido por Rohm and Haas Co., es un ejemplo típico de tal material.

15 Ácidos soportados que son útiles como catalizadores incluyen, pero no se limitan a, ácidos de Brönsted (ejemplos incluyen ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, HF, ácido fluorosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido hidroxifluorobórico) y ácidos de Lewis (ejemplos incluyen BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , SbF_5 , SbCl_5 y combinaciones de AlCl_3 y HCl) que están soportados sobre sólidos tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de zirconio o arcillas.

20 Los catalizadores soportados se preparan típicamente combinando el líquido deseado con el soporte deseado y secando. Catalizadores soportados que se preparan combinando un ácido fosfórico con un soporte son altamente preferidos y se denominan aquí catalizadores de ácido fosfórico sólidos. Estos catalizadores se prefieren debido a que son tanto altamente eficaces como bajos en coste. La Patente de EE.UU. Nº 2.921.081 (Zimmerschied y otros) describe la 25 preparación de catalizadores de ácido fosfórico sólidos combinando un compuesto de zirconio seleccionado del grupo que consiste en óxido de zirconio y los haluros de zirconio con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico y ácido trifosfórico. La Patente de EE.UU. Nº 2.120.702 (Ipatieff y otros) describe la preparación de un catalizador de ácido fosfórico sólido combinando un ácido fosfórico con un material silíceo.

30 La Patente Británica Nº 863.539 también describe la preparación de un catalizador de ácido fosfórico sólido depositando un ácido fosfórico sobre un material silíceo sólido tal como tierra diatomácea o kiéselgur. Cuando se prepara un ácido fosfórico sólido depositando un ácido fosfórico sobre kiéselgur, se cree que el catalizador contiene: (i) uno o más ácidos fosfóricos, es decir ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico o ácido trifosfórico, libres y (ii) fosfatos de silicio que se derivan de la reacción química del ácido o los ácidos con el kiéselgur. Aunque se cree que los fosfatos de silicio anhidros son inactivos como un catalizador de alquilación, también se cree que pueden hidrolizarse para dar una mezcla de ácidos ortofosfórico y polifosfórico que son catalíticamente activos. La composición precisa de esta mezcla dependerá de la cantidad de agua a la que se exponga el catalizador.

40 Para mantener un catalizador de alquilación de ácido fosfórico sólido a un nivel de actividad satisfactorio cuando se usa con un material de alimentación hidrocarbonado substancialmente anhidro, la práctica convencional es añadir una pequeña cantidad de agua o un alcohol, tal como alcohol isopropílico, al material de alimentación para mantener el catalizador a un nivel de hidratación satisfactorio. Se cree que el alcohol sufre deshidratación durante el contacto con el catalizador y que el agua resultante actúa entonces para hidratar el catalizador. Si el catalizador contiene demasiada poca agua, tiende a tener una acidez muy alta que puede conducir a la desactivación rápida como consecuencia de la coquificación y, además, el catalizador no poseerá una buena integridad física. La hidratación adicional del catalizador sirve para reducir su acidez y reduce su tendencia hacia la desactivación rápida a través de la formación de coque. Sin embargo, la hidratación excesiva de tal catalizador puede hacer que el catalizador se reblandezca, se aglomere físicamente y cree caídas de presión altas en reactores de lecho fijo. De acuerdo con esto, existe un nivel óptimo de hidratación para un catalizador de ácido fosfórico sólido, y este nivel de hidratación será una función de las condiciones de reacción, el substrato y el agente alquilante.

50 En modalidades preferidas de la invención que usan catalizadores de ácido fosfórico sólidos, se requiere un agente hidratante en una cantidad que exhiba una capacidad para potenciar el comportamiento del catalizador. Ventajosamente, el agente hidratante es al menos un miembro del grupo que consiste en agua y alcoholes que tienen de 2 a 5 átomos de carbono. Una cantidad de agente hidratante que proporcione una concentración de agua en el material de alimentación en el intervalo de 50 a 1.000 partes por millón generalmente es satisfactoria. Esta agua se proporciona convenientemente en la forma de un alcohol tal como alcohol isopropílico.

60 Óxidos inorgánicos ácidos que son útiles como catalizadores incluyen, pero no se limitan a, alúminas, sílice-alúminas, arcillas columnares naturales y sintéticas y zeolitas naturales y sintéticas tales como faujasitas, mordenitas, y zeolitas L, omega, X, Y, beta y ZSM. Zeolitas altamente adecuadas incluyen beta, Y, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18 y ZSM-20. Deseablemente, las zeolitas se incorporan en un material de matriz de óxido inorgánico tal como una sílice-alúmina. En efecto, catalizador de craqueo en equilibrio puede usarse como el catalizador ácido en la práctica de esta invención. Los catalizadores pueden comprender mezclas de diferentes materiales, tales como un ácido de Lewis (ejemplos incluyen BF_3 , BCl_3 , SbF_5 y AlCl_3), un óxido inorgánico sólido no zeolítico (tal como sílice, alúmina y sílice-alúmina) y un tamiz molecular cristalino de poros grandes (ejemplos incluyen zeolitas, arcillas columnares y aluminofosfatos).

ES 2 292 760 T3

En las modalidades de la invención que usan un catalizador sólido, estará deseablemente en una forma física que permitirá un contacto rápido y eficaz con los reaccionantes en la fase del procedimiento en la que se usa. Aunque la invención no está así limitada, se prefiere que un catalizador sólido esté en forma de partículas en la que la dimensión mayor de las partículas tenga un valor medio que esté en el intervalo de 0,1 mm a 2 cm. Por ejemplo, pueden usarse 5 cuentas substancialmente esféricas de catalizador que tienen un diámetro medio de 0,1 mm a 2 cm. Alternativamente, el catalizador puede usarse en la forma de cilindros que tienen un diámetro en el intervalo de 0,1 mm a 1 cm y una longitud en el intervalo de 0,2 mm a 2 cm.

Según se indica previamente, los materiales de alimentación usados en la práctica de esta invención contendrán 10 probablemente compuestos orgánicos que contienen nitrógeno como impurezas además de las impurezas orgánicas que contienen azufre. Muchas de las impurezas que contienen nitrógeno típicas son bases inorgánicas y, en algunos casos, pueden provocar la desactivación del catalizador o los catalizadores ácidos de la presente invención. Tal desactivación puede evitarse mediante la retirada de las impurezas que contienen nitrógeno básico antes de que puedan 15 entrar en contacto con el catalizador ácido. Estas impurezas básicas se retiran lo más convenientemente del material de alimentación antes de que se utilice en la fase de alquilación inicial. Un material de alimentación altamente preferido para el uso en la invención está comprendido por una nafta tratada que se prepara retirando impurezas que contienen nitrógeno básico de una nafta producida mediante un procedimiento de craqueo catalítico.

Métodos adecuados que retiran las impurezas que contienen nitrógeno básico implican típicamente el tratamiento 20 con un material ácido. Tales métodos incluyen procedimientos tales como lavado con una solución acuosa de un ácido y el uso de un lecho de seguridad que está situado frente al catalizador ácido. Ejemplos de lechos de seguridad eficaces incluyen, pero no se limitan a, zeolita A, zeolita Y, zeolita L, mordenita, alúmina fluorada, catalizador de craqueo reciente, catalizador de craqueo en equilibrio y resinas polímeras ácidas. Cuando se emplea una técnica de lecho de seguridad, a menudo es deseable usar dos lechos de seguridad de tal manera que un lecho de seguridad 25 pueda regenerarse mientras el otro se está usando para pretratar el material de alimentación y proteger el catalizador ácido. Si se utiliza un catalizador de craqueo para retirar impurezas que contienen nitrógeno básico, el catalizador puede regenerarse en el regenerador de una unidad de craqueo catalítico cuando se ha desactivado con respecto a su capacidad para retirar tales impurezas. Si se usa un lavado ácido para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico, el material de alimentación se tratará con una solución acuosa de un ácido adecuado. Ácidos adecuados para 30 este uso incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético. La concentración de ácido en la solución acuosa no es crítica, pero se elige convenientemente para estar en el intervalo de 0,1 por ciento a 30 por ciento en peso. Por ejemplo, puede usarse una solución al 2 por ciento en peso de ácido sulfúrico en agua para retirar compuestos que contienen nitrógeno básico de una nafta pesada procedente de un procedimiento de craqueo catalítico.

35 En la práctica de esta invención, la alimentación a la etapa de alquilación de cada fase se pone en contacto con el catalizador ácido a una temperatura y durante un período de tiempo que son eficaces para dar como resultado el grado de conversión deseado de impurezas orgánicas que contienen azufre seleccionadas hasta un material que contiene azufre de punto de ebullición superior. Se apreciará que la temperatura y el tiempo de contacto pueden seleccionarse de tal modo que las condiciones de alquilación en la etapa de alquilación de la fase, o las fases, subsiguientes de la 40 invención sean menos rigurosas que en la de la fase inicial, y esto puede alcanzarse usando una temperatura inferior y opcionalmente en combinación con un tiempo de contacto más breve en la etapa de alquilación de la fase subsiguiente. Independientemente de la etapa de alquilación específica de la invención, la temperatura de contacto estará deseablemente por encima de 50°C, preferiblemente por encima de 85°C y más preferiblemente por encima de 100°C. El contacto generalmente se llevará a cabo a una temperatura en el intervalo de 50°C a 260°C, preferiblemente de 45 85°C a 220°C y más preferiblemente de 100°C a 200°C. Por supuesto, se apreciará que la temperatura óptima será una función del catalizador ácido usado, el agente o los agentes alquilantes seleccionados, la concentración de agente o agentes alquilantes y la naturaleza de las impurezas aromáticas que contienen azufre que han de retirarse.

50 Esta invención es un procedimiento multifásico integrado para concentrar las impurezas aromáticas que contienen azufre de un material de alimentación hidrocarbonado en un volumen relativamente pequeño de material de alto punto de ebullición. Como resultado de esta concentración, el azufre puede eliminarse más fácilmente y a coste inferior y puede usarse cualquier método convencional para esta eliminación. Por ejemplo, este material puede combinarse en combustibles pesados en los que el contenido de azufre será menos nocivo. Alternativamente puede hidrotratarse 55 eficazmente a un coste relativamente bajo debido a su volumen reducido con relación al del material de alimentación original.

El procedimiento de hidrogenación catalítica puede llevarse a cabo bajo condiciones relativamente suaves en un lecho de catalizador fijo, móvil/fluidizado o en ebullición. Preferiblemente, se usa un lecho fijo de catalizador bajo 60 condiciones tales que transcurran períodos relativamente largos antes de que se haga necesaria la regeneración, por ejemplo una temperatura media de la zona de reacción de 200°C a 450°C, preferiblemente de 250°C a 400°C y lo más preferiblemente de 275°C a 350°C para los mejores resultados, y a una presión dentro del intervalo de 6 a 160 atmósferas.

Un intervalo de presión particularmente preferido dentro del cual la hidrogenación proporciona una retirada de 65 azufre extremadamente buena mientras se minimiza la cantidad de presión e hidrógeno requerida para la etapa de hidrodesulfurización son presiones dentro del intervalo de 20 a 60 atmósferas, más preferiblemente de 25 a 40 atmósferas.

ES 2 292 760 T3

Generalmente, el procedimiento de hidrogenación útil en la presente invención comienza con una etapa de precalentamiento de la fracción de destilado. La fracción de destilado se precalienta en intercambiadores de calor de alimentación/efluente antes de entrar en un horno para el precalentamiento final hasta una temperatura buscada de entrada en la zona de reacción. La fracción de destilado puede ponerse en contacto con una corriente de hidrógeno 5 antes de, durante y/o después del precalentamiento.

La corriente de hidrógeno puede ser hidrógeno puro o puede estar mezclado con diluyentes tales como hidrocarburo, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, agua, compuestos azufrados y similares. La pureza de 10 la corriente de hidrógeno debe ser al menos 50 por ciento en volumen de hidrógeno, preferiblemente al menos 65 por ciento en volumen de hidrógeno y más preferiblemente al menos 75 en volumen de hidrógeno para los mejores resultados. El hidrógeno puede suministrarse desde una planta de hidrógeno, una instalación de reformado catalítico u otro procedimiento de producción de hidrógeno.

La zona de reacción puede consistir en uno o más reactores de lecho fijo que contienen catalizadores iguales o 15 diferentes. Un reactor de lecho fijo también puede comprender una pluralidad de lechos de catalizador. La pluralidad de lechos de catalizador en un solo reactor de lecho fijo también puede comprender catalizadores iguales o diferentes.

Puesto que la reacción de hidrogenación es generalmente isotérmica, puede emplearse enfriamiento interetápico, 20 que consiste en dispositivos de transferencia de calor entre reactores de lecho fijo o entre lechos de catalizador en la misma envuelta de reactor. Al menos una porción del calor generado del procedimiento de hidrogenación puede a menudo recuperarse provechosamente para el uso en el procedimiento de hidrogenación. Cuando no está disponible esta opción de recuperación de calor, puede realizarse enfriamiento a través de dispositivos de enfriamiento tales como agua o aire de enfriamiento, o a través del uso de una corriente de extinción de hidrógeno inyectada indirectamente 25 en los reactores. Los procedimientos bifásicos pueden proporcionar exoterma de temperatura reducida por envuelta de reactor y proporcionar mejor control de la temperatura del reactor de hidrogenación.

El efluente de la zona de reacción se enfria generalmente y la corriente efluente se dirige a un dispositivo separador para retirar el hidrógeno. Algo del hidrógeno recuperado puede reciclarlo de nuevo al procedimiento mientras que algo 30 del hidrógeno puede purgarse a sistemas externos tales como combustible de planta o refinería. La velocidad de purga de hidrógeno a menudo se controla para mantener una pureza de hidrógeno mínima y retirar sulfuro de hidrógeno. El hidrógeno reciclado generalmente se comprime, se complementa con hidrógeno de "relleno" y se inyecta en el procedimiento para la hidrogenación adicional.

El efluente líquido del dispositivo separador puede procesarse en un dispositivo de separación por arrastre en el 35 que los hidrocarburos ligeros pueden retirarse y dirigirse a reservas de hidrocarburo más apropiadas. Preferiblemente, el dispositivo separador y/o separador por arrastre incluye medios capaces de proporcionar efluentes de al menos una fracción líquida de bajo punto de ebullición y una fracción líquida de alto punto de ebullición. El efluente líquido y/o una o más fracciones líquidas del mismo se tratan subsiguientemente para incorporar oxígeno en los compuestos orgánicos líquidos de los mismos y/o favorecer mediante oxidación la retirada de azufre o nitrógeno de los productos 40 líquidos. Los productos líquidos se conducen generalmente a instalaciones de combinación para la producción de productos de destilado acabados.

Condiciones de operación que han de usarse en el procedimiento de hidrogenación incluyen una temperatura de 45 la zona de reacción media de 200°C a 450°C, preferiblemente de 250°C a 400°C y lo más preferiblemente de 275°C a 350°C para los mejores resultados.

El procedimiento de hidrogenación funciona típicamente a presiones de la zona de reacción que varían de 2,76 50 MPa (400 psig) a 13,79 MPa (2000 psig), más preferiblemente de 3,45 MPa (500 psig) a 10,34 MPa (1500 psig) y lo más preferiblemente de 4,14 MPa (600 psig) a 8,27 MPa (1200 psig) para los mejores resultados. Las velocidades de circulación de hidrógeno varían generalmente de 80,06 m³/m³ (500 SCF/Bbl) a 3562,16 m³/m³ (20.000 SCF/Bbl), 55 preferiblemente de 356,22 m³/m³ (2.000 SCF/Bbl) a 2671,56 m³/m³ (15.000 SCF/Bbl) y lo más preferiblemente de 534,35 (3.000) a 2321,70 m³/m³ (13.000 SCF/Bbl) para los mejores resultados. Presiones de reacción y velocidades de circulación de hidrógeno por debajo de estos intervalos pueden dar como resultado velocidades de desactivación de catalizador superiores que dan como resultado desulfurización, desnitrógenación y desaromatización menos eficaces. 55 Las presiones de reacción excesivamente altas incrementan los costes de energía y equipo y proporcionan beneficios marginales reducidos.

El procedimiento de hidrogenación típicamente funciona a una velocidad espacial horaria de líquido de 0,2 h⁻¹ a 10,0 h⁻¹, preferiblemente de 0,5 h⁻¹ a 6,0 h⁻¹ y lo más preferiblemente de 2,0 h⁻¹ a 5,0 h⁻¹ para los mejores resultados. 60 Velocidades espaciales excesivamente altas darán como resultado una hidrogenación global reducida.

En una modalidad preferida de la invención, un destilado de petróleo se hace pasar a un hidrotratador en el que se hidrotrata en presencia de un catalizador de hidrotratamiento para retirar heteroátomos, particularmente azufre, y para saturar los compuestos aromáticos.

Catalizadores adecuados para el uso en el hidrotratamiento del destilado de petróleo de acuerdo con la presente 65 invención son cualquier catalizador de hidrogenación convencional usado en las industrias petrolífera y petroquímica. Un tipo común de tales catalizadores son los comprendidos por al menos un metal activo incorporado cada uno en un

ES 2 292 760 T3

soporte inerte. Preferiblemente, al menos un metal activo es un metal del Grupo VIII, más preferiblemente un metal se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel y hierro, y lo más preferiblemente un metal se selecciona del grupo que consiste en cobalto y níquel. Catalizadores preferidos son los comprendidos por al menos un metal del Grupo VIII y al menos un metal del Grupo VI, seleccionado preferiblemente del grupo de molibdeno y volframio, preferiblemente 5 cada uno incorporado sobre un material de soporte de alta superficie específica, tal como alúmina, sílice-alúmina y zeolitas. El metal del Grupo VIII está típicamente presente en una cantidad que varía de 2 por ciento a 20 por ciento, preferiblemente de 4 por ciento a 12 por ciento, basada en el peso total de catalizador. El metal del Grupo VI estará 10 presente típicamente en una cantidad que varía de 5 por ciento a 50 por ciento, preferiblemente de 10 por ciento a 40 por ciento y más preferiblemente de 20 por ciento a 30 por ciento, basada en el peso total de catalizador. Está dentro del alcance de la presente invención que se use en el mismo lecho más de un tipo de catalizador de hidrogenación.

Materiales de soporte adecuados usados para catalizadores de acuerdo con la presente invención incluyen materiales refractarios inorgánicos, por ejemplo alúmina, sílice, carburo de silicio, sílice-alúminas amorfas y cristalinas, sílice-magnesias, alúmina-magnesias, boria, titania, zirconia y mezclas y cogeles de los mismos. Materiales de soporte 15 preferidos para los catalizadores incluyen alúmina, sílice-alúmina amorfa, y las sílice-alúminas cristalinas, particularmente los materiales clasificados como arcillas o zeolitas. Las sílice-alúminas cristalinas más preferidas son zeolitas de acidez controlada que se modifican mediante su método de síntesis, por ejemplo mediante la incorporación de moderadores de la acidez, y modificaciones posteriores a la síntesis tales como desaluminación.

La reducción adicional de tales sulfuros heteroaromáticos de una fracción de petróleo de destilado mediante hidrotratamiento requeriría que la corriente se sometiera a hidrogenación catalítica muy rigurosa para convertir estos compuestos en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Típicamente, cuanto más grande sea cualquier resto hidrocarbonado, más difícil es hidrogenar el sulfuro. Por lo tanto, los compuestos organoazufrados residuales que permanecen después de un hidrotratamiento son los sulfuros más fuertemente substituidos.

En una modalidad altamente preferida de esta invención, compuestos orgánicos que contienen azufre se retiran de diversos productos hidrocarbonados que resultan del craqueo catalítico fluidizado de materiales de alimentación hidrocarbonados que contienen tales impurezas. En procedimientos de craqueo catalítico fluidizado, líquidos o vapores hidrocarbonados de alto peso molecular se ponen en contacto con partículas de catalizador sólido finamente divididas calientes, típicamente en un reactor de lecho fluidizado o en un reactor vertical alargado, y la mezcla de catalizador-hidrocarburo se mantiene a una temperatura elevada en estado fluidizado dispersado durante un período de tiempo suficiente para efectuar el grado deseado del craqueo hasta hidrocarburos de bajo peso molecular del tipo típicamente presente en gasolina para motores y combustibles de destilado.

La conversión de un material de alimentación hidrocarbonado en un procedimiento de craqueo catalítico fluidizado se efectúa mediante contacto con un catalizador de craqueo en una zona de reacción a temperatura de conversión y a una velocidad de fluidización que limita el tiempo de conversión a no más de diez segundos. Las temperaturas de conversión están deseablemente en el intervalo de 430°C a 700°C y preferiblemente de 450°C a 650°C. El efluente procedente de la zona de reacción, que comprende vapores de hidrocarburo y catalizador de craqueo que contiene 40 una cantidad desactivante de material carbonoso o coque, se transfiere a continuación a una zona de separación. Los vapores de hidrocarburo se separan del catalizador de craqueo gastado en la zona de separación y se conducen a un fraccionador para la separación de estos materiales sobre la base del punto de ebullición. Estos productos hidrocarbonados volátiles típicamente entran en el fraccionador a una temperatura en el intervalo de 430°C a 650°C y suministran todo el calor necesario para la fraccionación.

Durante el craqueo catalítico de hidrocarburos, material carbonoso o coque no volátil se deposita inevitablemente sobre el catalizador. A medida que el material carbonoso se acumula sobre el catalizador de craqueo, la actividad del catalizador para el craqueo y la selectividad del catalizador para producir materiales de combinación de gasolinas disminuyen. Sin embargo, el catalizador puede recuperar una porción principal de su actividad catalítica original 50 mediante la retirada de la mayoría del coque de él. Esto se lleva a cabo quemando los depósitos carbonosos del catalizador usando una fuente gaseosa de dioxígeno (oxígeno molecular) en una zona de regeneración o regenerador. Típicamente, el gas de regeneración se deriva de aire.

Se conoce una amplia variedad de condiciones de procesamiento que son útiles en la práctica del procedimiento de craqueo catalítico fluidizado. Cuando se emplea un material de alimentación de gasóleo, una relación de producción, o relación en volumen de alimentación total a alimentación reciente, puede variar de 1,0 a 3,0. El nivel de conversión puede variar de 40 por ciento a 100 por cien, donde la conversión se define como el porcentaje de reducción de hidrocarburos que hierven por encima de 221°C a presión atmosférica mediante la formación de materiales más ligeros o coque. La relación en peso de catalizador fluidizado a aceite en el reactor puede variar dentro del intervalo de 2 a 20 de modo que la dispersión fluidizada tendrá una densidad en el intervalo de 15 a 320 kilogramos por metro cúbico. La velocidad de fluidización puede estar en el intervalo de 3,0 a 30 metros por segundo.

Un material de alimentación hidrocarbonado adecuado usado en el procedimiento de craqueo catalítico fluidizado puede contener de 0,2 a 6,0 por ciento en peso de azufre en forma de compuestos azufrados orgánicos. Materiales de alimentación adecuados incluyen, pero no se limitan a, fracciones de petróleo que contienen azufre tales como gasoleos ligeros, gasoleos pesados, gasoleos de corte amplio, gasoleos de vacío, naftas, aceites decantados, fracciones residuales y aceites de ciclo derivados de cualquiera de estos, así como fracciones hidrocarbonadas que contienen azufre derivadas de aceites sintéticos, licuefacción de hulla y el procesamiento de petróleo de esquisto bituminoso

ES 2 292 760 T3

y arenas asfálticas. Cualquiera de estos materiales de alimentación puede emplearse individualmente o en cualquier combinación deseada.

Descripción de las modalidades preferidas

5 Para comunicar mejor la presente invención, otro aspecto preferido más de la invención se representa esquemáticamente en el dibujo: Típicamente, un gasóleo que contiene compuestos hidrocarbonados, compuestos orgánicos que contienen azufre y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno como impurezas se craquea catalíticamente en un procedimiento de craqueo catalítico fluidizado para obtener productos con valor añadido tales como naftas ligeras que
10 también contienen olefinas (alquenos).

En referencia ahora al diagrama de flujo esquemático, una nafta ligera procedente de una fuente (12) de refinería se hace pasar a través de un conducto (14) y hacia una unidad (20) de pretratamiento. El material de alimentación de nafta ligera está comprendido por compuestos orgánicos que incluyen compuestos hidrocarbonados, tales como parafinas, olefinas, naftenos, compuestos aromáticos y las impurezas (compuestos orgánicos que contienen azufre y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno). Ventajosamente, el material de alimentación de nafta ligera también contiene una cantidad de alquenos en el intervalo de 10 por ciento a 30 por ciento basada en el peso total del material de alimentación. Más generalmente, la cantidad de alquenos en materiales de alimentación de nafta ligera adecuados puede ser tan baja como 5 por ciento o tan alto como 50 por ciento.
20

Sin embargo, el material de alimentación de nafta ligera también contiene hasta 2.500 partes por millón en peso de azufre, preferiblemente de 200 partes por millón a 1.000 partes por millón en peso de azufre, en la forma de compuestos orgánicos que contienen azufre que incluyen tiofeno, derivados de tiofeno, benzotiofeno, derivados de benzotiofeno, mercaptanos, sulfuros y disulfuros. Típicamente, el material de alimentación también contiene compuestos orgánicos que contienen nitrógeno básico como impurezas. Ventajosamente, la cantidad de nitrógeno básico en un material de alimentación adecuado está en un intervalo desde 30 partes por millón hasta el cero absoluto.
25

Al menos una porción de los compuestos que contienen nitrógeno básico se retira del material de alimentación de nafta ligera a través del contacto con un líquido ácido en la unidad (20) de pretratamiento, por ejemplo usando una solución acuosa de ácido sulfúrico, beneficiosamente bajo condiciones de contacto suaves que no provoquen ninguna modificación química significativa de los compuestos hidrocarbonados del material de alimentación.
30

El material de alimentación de nafta ligera tratado con ácido procedente de la unidad (20) pasa a través del conducto (22) y hacia el recipiente (30), que contiene un lecho de adsorbente sólido. El material de alimentación pasa a través del lecho bajo condiciones adecuadas para la adsorción dentro del lecho, para efectuar la adsorción y/o complejación selectivas de al menos una porción de los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno contenidos con el adsorbente, y de ese modo obtener un efluente que contiene menos compuestos orgánicos que contienen nitrógeno que el material de alimentación.
35

El efluente de bajo contenido de nitrógeno procedente del recipiente (30) pasa a través del conducto (32) y hacia un primer reactor (40) de alquilación, que contiene un catalizador ácido. El efluente de bajo contenido de nitrógeno se hace pasar a través del reactor (40), donde entra en contacto con el catalizador ácido bajo condiciones de reacción que son eficaces para convertir predominantemente las impurezas tiofénicas en materiales tiofénicos de punto de ebullición superior a través de alquilación mediante las olefinas. En general, las condiciones eficaces de reacción dependen del catalizador empleado. Para modalidades que usan un catalizador ácido que comprende un material de ácido fosfórico sólido en el reactor de alquilación inicial, el contacto se lleva a cabo a temperaturas en un intervalo de 100°C a 250°C, preferiblemente a temperaturas en un intervalo de 100°C a 235°C y más preferiblemente a temperaturas en un intervalo de 110°C a 220°C.
40

El efluente procedente del reactor (40) de alquilación se transfiere a través del conducto (42) y el intercambiador (60) de calor, en el que la temperatura de la corriente efluente se reduce en una cantidad preseleccionada de al menos 10°C. La diferencia de temperatura entre la fase de alquilación inicial y la fase subsiguiente preferiblemente está en un intervalo de 10°C negativos a 115°C negativos, más preferiblemente en un intervalo de 15°C negativos a 75°C negativos.
50

En una modalidad preferida, las temperaturas elevadas usadas en la fase de contacto inicial están en un intervalo de 110°C a 220°C, y en donde las temperaturas usadas en la fase de contacto subsiguiente son al menos 30°C inferiores que una media de las temperaturas elevadas en la fase de contacto inicial.
55

La corriente efluente a la temperatura reducida pasa desde el intercambiador (60) de calor, a través del conducto (64) y hacia un reactor (70) de alquilación aguas abajo, que contiene un catalizador ácido. La corriente efluente se hace pasar a través del reactor (70), donde entra en contacto con el catalizador ácido bajo condiciones de reacción que son eficaces para convertir predominantemente las impurezas de mercaptanos y sulfuros en materiales de punto de ebullición superior a través de alquilación mediante las olefinas. En general, las condiciones de reacción eficaces dependen del catalizador empleado. Para modalidades que usan un catalizador ácido que comprende un material de ácido fosfórico sólido en el reactor de alquilación inicial, el contacto se lleva a cabo a temperaturas preferiblemente en el intervalo de 75°C a 200°C, más preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 90°C a 150°C, lo más preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 100°C a 130°C para los mejores resultados.
60

Para llevar a cabo el uso secuencial deseado de materiales catalíticos en el reactor (40) de alquilación, el reactor (70) de alquilación y posteriormente como adsorbente en el recipiente (30), se contempla el uso de un recipiente ajustable (no mostrado). Los niveles de nitrógeno básico en el efluente procedente del recipiente (30) se verifican. Cuando los niveles de nitrógeno básico en el efluente procedente del recipiente (30) ascienden hasta niveles de nitrógeno básico de la alimentación en el recipiente (30), el recipiente ajustable que contiene catalizador reciente se utiliza para el servicio ilustrado como el reactor (40) de alquilación inicial. El reactor que se ilustraba como el reactor de alquilación inicial se transfiere al servicio ilustrado como el reactor (70) de alquilación. El reactor que se ilustraba como el reactor (70) de alquilación se transfiere al servicio ilustrado como recipiente (30), que se pone fuera de servicio, se recarga con catalizador reciente y se usa como el recipiente ajustable subsiguiente.

La corriente alquilada pasa desde el reactor (70) de alquilación, a través del conducto (72) y hacia la columna (80) de destilación, donde los productos que contienen azufre de punto de ebullición superior de las reacciones de alquilación se separan de una fracción de punto de ebullición bajo, que de ese modo es de contenido de azufre reducido. La fracción de punto de ebullición bajo, que es de contenido de azufre reducido con relación al contenido de azufre de la primera fracción de material de alimentación y tiene un punto final de destilación de 177°C, se extrae de la columna (80) de destilación a través del conducto (86). Esta fracción de bajo punto de ebullición procedente del conducto (86) puede usarse como un material de combinación de gasolina de bajo contenido de azufre. Típicamente, el contenido de azufre de esta fracción de bajo punto de ebullición es menor de 50 partes por millón, preferiblemente menor de 30 partes por millón y más preferiblemente menor de 15 partes por millón.

Una fracción de alto punto de ebullición, que tiene un punto de ebullición inicial de 177°C y contiene el material que contiene azufre alquilado de alto punto de ebullición producido en el reactor (70) de alquilación, se extrae de la columna (80) de destilación a través del conducto (82). Si se desea, este material de alto punto de ebullición puede extraerse para uso subsiguiente o eliminación. En modalidades preferidas de la invención, este material de alto punto de ebullición se traslada a una unidad (90) de hidrotratamiento a través del conducto (82) para la retirada de al menos una porción de su contenido de azufre.

Una mezcla gaseosa que contiene dihidrógeno (hidrógeno molecular) se suministra a un reactor catalítico de la unidad (90) de hidrotratamiento desde el almacén o una fuente (92) de refinería a través del conducto (94). Típicamente, el reactor de hidrotratamiento catalítico contiene uno o más lechos fijos de un catalizador igual o diferente que tienen una acción promotora de la hidrogenación para la desulfurización del material de alto punto de ebullición. El reactor puede hacerse funcionar en flujo ascendente, flujo descendente o flujo de contracorriente del líquido y los gases a través del lecho.

La extensión de la hidrogenación depende de varios factores que incluyen la selección del catalizador y las condiciones de reacción, y también la naturaleza precisa de las impurezas orgánicas que contienen azufre en el material de alto punto de ebullición. Las condiciones de reacción se seleccionan deseablemente de modo que al menos 50 por ciento del contenido de azufre de las impurezas orgánicas que contienen azufre se convierta en sulfuro de hidrógeno, y preferiblemente de modo que la conversión en sulfuro de hidrógeno sea al menos 75 por ciento.

Típicamente, un lecho fijo de catalizador adecuado se usa en el reactor catalítico bajo condiciones tales que transcurren períodos relativamente prolongados antes de que se haga necesaria la regeneración, por ejemplo una temperatura media de la zona de reacción de 50°C a 450°C, preferiblemente de 75°C a 255°C y lo más preferiblemente de 100°C a 200°C para los mejores resultados, y a una presión dentro del intervalo de 6 a 160 atmósferas. Uno o más lechos de catalizador y la separación y la destilación subsiguientes funcionan conjuntamente como un sistema de hidrotratamiento y fraccionación integrado. Este sistema separa dihidrógeno sin reaccionar, sulfuro de hidrógeno y otros productos de hidrogenación no condensables de la corriente efluente.

Después de la retirada del sulfuro de hidrógeno, el producto se transfiere desde la unidad (90) de hidrotratamiento hasta el almacenamiento o una unidad de combinación de refinería (no mostrada) a través del conducto (96). Típicamente, el contenido de azufre de este producto es menor de 50 partes por millón, preferiblemente menor de 30 partes por millón y más preferiblemente menor de 15 partes por millón. Si se desea, la mezcla líquida resultante de compuestos condensables se fracciona en una fracción de punto de ebullición bajo que contiene una pequeña cantidad de azufre restante y una fracción de alto punto de ebullición que contiene una cantidad principal de azufre restante.

55 Ejemplos de la invención

Los siguientes Ejemplos servirán para ilustrar ciertas modalidades específicas de la invención descrita en la presente memoria.

60 General

La unidad a escala piloto incluía dos reactores de lecho fijo idénticos que se hacían funcionar en un modo de flujo descendente en serie con enfriamiento entre reactores de la corriente de procesamiento. Cada reactor se cargó con 300 ml de catalizador. La corriente de procedimiento fluía hacia el primer reactor de la unidad de dos reactores a través de un tubo de pesada de la alimentación, una bomba dosificadora de precisión (Zenith), una bomba de alimentación de alta presión (Whitey) y un precalentador externo. Cada reactor se dispuso dentro de un horno equipado con seis zonas de calentamiento. Las temperaturas se medían a lo largo de la línea central de cada lecho de catalizador mediante

ES 2 292 760 T3

termopares en diversas posiciones, y las zonas de calentamiento se ajustaron de acuerdo con esto. Un sistema de muestreo entre reactores se situó entre los dos reactores permitiendo que la corriente de procesamiento líquida se muestreara a las condiciones de funcionamiento.

- 5 Durante el funcionamiento, la corriente de procesamiento se cargó al primer reactor de la unidad de dos reactores a través de un tubo de pesada de la alimentación, una bomba dosificadora de precisión (Zenith), una bomba de alimentación de alta presión (Whitey) y un precalentador externo. El efluente total procedente del primer reactor se transfirió al segundo reactor. Un producto líquido procedente del segundo reactor fluía hacia un separador de alta presión en el que se usaba nitrógeno para mantener la presión de salida del segundo reactor a la presión de funcionamiento deseada.
10 El nivel del líquido en el separador se mantuvo mediante una válvula de control de Annin.

En estos ejemplos de la invención, el material de alimentación de nafta, que hiere a lo largo del intervalo de aproximadamente 61°C a aproximadamente 226°C, se obtuvo mediante destilación fraccionada de los productos procedentes del craqueo catalítico fluidizado de una corriente de alimentación de gasóleo que contenía impurezas que contienen azufre. El análisis del material de alimentación de nafta usando una técnica cromatográfica de gases de varias columnas mostraba que contenía, basado en el peso: 42,5 por ciento de olefinas (7,75 por ciento de olefinas líquidas), 15,6 por ciento de compuestos aromáticos y 32,3 por ciento de parafinas (9,41 por ciento de parafinas cílicas). Este material de alimentación de nafta se mezcló con alcohol isopropílico para proporcionar un material de alimentación que tenía un nivel de alanol de 240 partes por millón.
20

Excepto cuando se indique otra cosa, el catalizador usado para los ejemplos era un catalizador de ácido fosfórico sólido (C84-5-01 suministrado por Sud Chemie, Inc., Louisville, Kentucky, USA) que se trituró hasta un tamaño de malla de tamiz de Tyler de -12 +20. (USA Standard Testing Sieve por W. S. Tyler).

25 A no ser que se indique otra cosa, los porcentajes y las partes por millón (ppm) se basan en un peso apropiado.

Ejemplo 1

30 En este ejemplo de la invención los dos reactores se cargaron con el catalizador de ácido fosfórico sólido que tenía tamaños de partícula malla de tamiz Tyler -12 +20, y se hizo funcionar a una velocidad espacial horaria de líquido de 1,5 h⁻¹. El reactor uno se mantuvo a una temperatura de 172°C y el reactor dos a una temperatura de 122°C, es decir, una diferencia de temperatura entre los reactores en serie de 50°C negativos. El análisis de la corriente de procesamiento se muestra en la Tabla I. La reducción en el total de 2-metil- y 3-metil-tiofenos era de 254 ppm a 3 ppm, una reducción de 98,8 por ciento. El total de tiofenos C2 se redujo de 125 ppm a 29 ppm, una reducción de 76,8
35 por ciento. La reducción en el total de todos los compuestos azufrados que hierven a temperaturas por debajo de 110°C era de 184 ppm a 5,7 ppm, una reducción de 96,9 por ciento.

Ejemplo comparativo

40 En este ejemplo, como en el Ejemplo 1, los dos reactores se cargaron con el catalizador de ácido fosfórico sólido que tenía tamaños de partícula malla de tamiz Tyler -12 +20 y se hizo funcionar a una velocidad espacial horaria de líquido de 1,5 h⁻¹. Sin embargo, el reactor uno se mantuvo a una temperatura de 121°C y el reactor dos a una temperatura de 172°C, es decir, una diferencia de temperatura entre los reactores en serie de 51°C positivos. El análisis de la corriente de procesamiento se muestra en la Tabla II. La reducción en el total de 2-metil- y 3-metil-tiofenos era de 254 ppm a 5,42 ppm, una reducción de 97,8 por ciento. El total de tiofenos C2 se redujo de 125 ppm a 43,16 ppm, una
45 reducción de 65,5 por ciento. La reducción en el total de todos los compuestos azufrados que hierven a temperaturas por debajo de 110°C era de 184 ppm a 20,52 ppm, una reducción de solo 88,8 por ciento.

50 En el ejemplo comparativo, el nivel de todos los compuestos azufrados que hierven a temperaturas por debajo de 110°C era, de forma importante, 3,58 veces mayor que en el Ejemplo 1 de la invención.

Ejemplo 2

55 Se usó otra unidad a escala piloto que incluía un reactor de lecho fijo para demostrar el aspecto de adsorción de la invención, en particular, la capacidad de un catalizador de ácido fosfórico sólido (C84-5-01 suministrado por Sud Chemie, Inc.) para adsorber compuestos de nitrógeno básico de un material de alimentación de nafta. Este reactor tubular de acero inoxidable tenía un diámetro interno de 1,58 cm y un volumen calentado interno total de 80 cm³. La línea central del reactor tubular estaba dispuesta verticalmente. El reactor se cargó con 20 ml de catalizador que se dispusieron entre dos lechos de relleno de alúmina inerte.
60

La alimentación se preparó a partir de una mezcla de 90 por ciento de nafta procedente de un procedimiento de craqueo catalítico y 10 por ciento de nafta procedente de un procedimiento de craqueo térmico. La mezcla, que contenía 86 partes por millón de nitrógeno básico, se lavó con una solución acuosa de ácido sulfúrico (10 por ciento) hasta menos de 5 partes por millón de nitrógeno básico y 8 partes por millón de nitrógeno total. La mezcla lavada se mezcló con trietilamina para proporcionar una alimentación que tenía un nivel de 15 partes por millón de nitrógeno básico y un nitrógeno total de 23 partes por millón. La alimentación también se mezcló con alcohol isopropílico para proporcionar un material de alimentación que tenía un nivel de alanol de 240 partes por millón. El reactor se hizo funcionar en un modo de flujo descendente a una velocidad espacial horaria de líquido de 1,5 h⁻¹, una temperatura

ES 2 292 760 T3

de 177°C y una presión de 34 atmósferas. El análisis del efluente procedente del reactor mostraba un contenido de nitrógeno total de 8 partes por millón y no mostraba cantidad detectable de nitrógeno básico. El catalizador de ácido fosfórico sólido adsorbía todas las impurezas de nitrógeno básico de la alimentación.

5 Para los propósitos de la presente invención, "predominantemente" se define como más de aproximadamente cincuenta por ciento. "Substancialmente" se define como que se produce con suficiente frecuencia o que está presente en proporciones tales para afectar mediblemente a las propiedades macroscópicas de un compuesto o sistema asociado. Cuando la frecuencia o la proporción para tal impacto no está clara, substancialmente debe considerarse como veinte por ciento o más. El término "un material de alimentación que consiste esencialmente en" se define como al menos 95 por ciento en volumen del material de alimentación. El término "esencialmente libre de" se define como absolutamente excepto que se permiten variaciones pequeñas que no tienen más que un efecto insignificante sobre las cualidades macroscópicas y el resultado final, típicamente hasta uno por ciento.

TABLA I

15 *Análisis de la corriente de procesamiento para reactores en serie bajo una diferencia de temperatura de 50°C negativos*

	Compuesto Azufrado	Alimentación al	Alimentación al	Producto,
		Reactor Uno, ppm	Reactor, ppm	ppm
	alimentación	53,0	16	15
25	metilmercaptano	0,97	0	0
	etilmercaptano	29,4	0,30	0,28
30	n-propilmercaptano	0	0,37	0,20
	isopropilmercaptano	7,39	1,24	0,89
35	n-butilmercaptano	0	1,67	1,52
	2-metilo, 1-propanotiol	1,48	0,12	0
	2-metilo, 2-propanotiol	1,23	0,18	0,12
40	amilmercaptano	0	0,41	0,13
	sulfuro de metilo	0,85	0,43	0,41
45	disulfuro de carbono	0,23	0,38	0,18
	sulfuro de etilmetilo	2,3	1,08	0,9
	tetrahidrotiofeno	28,3	12,9	9,12
50	tiofeno	117,6	1,7	1
	C 1-T	253,58	5,8	3,1
	C 2-T	124,97	38,17	28,83
55	S < 110°C	184,06	7,58	5,73

C1-T es un total de 2-metiltiofenos y 3-metiltiofenos.

60 C2-T es un total de tiofenos C2.

S < 110°C es un total de todos los compuestos azufrados que hierven a temperaturas por debajo de 110°C.

ES 2 292 760 T3

TABLA II

Análisis de la corriente de procesamiento para reactores en serie bajo una diferencia de temperatura de 51°C positivos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Compuesto Azufrado	Alimentación al Reactor Uno, ppm	Alimentación al Reactor, ppm	Producto, ppm
alimentación	53,0	9	24
metilmercaptano	0,97	0	0
etilmercaptano	29,4	0,21	1,25
n-propilmercaptano	0	0,26	1,19
isopropilmercaptano	7,39	0,46	2,20
n-butilmercaptano	0	2,03	4,11
2-metilo, 1-propanotiol	1,48	0,11	0,20
2-metilo, 2-propanotiol	1,23	0,18	0,41
amilmercaptano	0	0,14	0,27
sulfuro de metilo	0,85	0,51	0,62
disulfuro de carbono	0,23	0,24	0,33
sulfuro de etilmetilo	2,3	1,22	1,48
tetrahidrotiofeno	28,3	21,2	10,39
tiofeno	117,6	12,8	2,38
C 1-T	253,58	28,23	5,42
C 2-T	124,97	60,31	43,16
S < 110°C	184,06	16,21	20,52

C1-T es un total de 2-metiltiofenos y 3-metiltiofenos.

C2-T es un total de tiofenos C2.

S < 110°C es un total de todos los compuestos azufrados que hierven a temperaturas por debajo de 110°C.

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de productos que son líquidos en condiciones ambientales y que contienen compuestos azufrados orgánicos que se han convertido a través de alquilación mediante olefinas, procedimiento que comprende:

10 proporcionar un material de alimentación que comprende una mezcla de hidrocarburos que incluye olefinas y compuestos orgánicos que contienen azufre y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, consistiendo el material de alimentación esencialmente en material que hierve entre 60°C y 345°C y que tiene un contenido de azufre de hasta 4.000 ó 5.000 partes por millón y un contenido de nitrógeno de hasta 2.000 partes por millón;

15 hacer pasar el material de alimentación a través de un lecho de adsorbente sólido, bajo condiciones adecuadas para la adsorción dentro del lecho, para efectuar la adsorción y/o la complejación selectiva de al menos una porción de los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno contenidos con el adsorbente, y de ese modo obtener un efluente procedente del lecho que contiene menos compuestos orgánicos que contienen nitrógeno que el material de alimentación;

20 en una primera fase de contacto a temperaturas elevadas de 50°C a 260°C, formar una corriente de productos inicial poniendo en contacto el efluente con un catalizador ácido; y

25 en una fase de contacto subsiguiente y a temperaturas al menos 10°C inferiores que una media de las temperaturas elevadas en la primera fase de contacto, formar una corriente de productos subsiguiente poniendo en contacto al menos una porción de la corriente de productos inicial con un catalizador ácido.

30 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de alimentación de petróleo está comprendido por una nafta procedente de un procedimiento de craqueo catalítico y/o un procedimiento de craqueo térmico.

35 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso en al menos una de las fases de contacto.

40 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de olefinas del material de alimentación es al menos igual sobre una base molar que el de los compuestos orgánicos que contienen azufre.

45 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador de ácido fosfórico sólido como el catalizador ácido en al menos una de las fases de contacto.

40 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las temperaturas elevadas usadas en la fase de contacto inicial están en un intervalo de 100°C a 235°C.

45 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido de la fase de contacto subsiguiente está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto, y el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir del catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto y/o la fase de contacto subsiguiente.

50 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido está comprendido por un catalizador de ácido fosfórico sólido y en el que el material de alimentación está comprendido por un agente hidratante en una cantidad que exhibe una capacidad para potenciar el comportamiento del catalizador.

55 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el agente hidratante es al menos un miembro del grupo que consiste en alcanoles que tienen de 2 a 5 átomos de carbono.

55 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las temperaturas en la fase de contacto subsiguiente son al menos 15°C inferiores que una medida de las temperaturas elevadas en la fase de contacto inicial.

60 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:

60 fraccionar la corriente de productos subsiguiente mediante destilación para proporcionar al menos una fracción de bajo punto de ebullición que consiste en una fracción pobre en azufre que tiene un contenido de azufre menor de 50 ppm, y una fracción de alto punto de ebullición que consiste en una fracción rica en azufre que contiene el resto del azufre.

65 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso en al menos una de las fases de contacto.

ES 2 292 760 T3

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de olefinas del material de alimentación es al menos igual sobre una base molar que el de los compuestos orgánicos que contienen azufre, y en el que el catalizador ácido de la fase de contacto subsiguiente está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto, y el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir del catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto y/o la fase de contacto subsiguiente.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las temperaturas elevadas usadas en la fase de contacto inicial están en un intervalo de 100°C a 250°C.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador ácido en al menos una de las fases de contacto es un catalizador de ácido fosfórico sólido y en el que el material de alimentación está comprendido por un agente hidratante en una cantidad que exhibe una capacidad para potenciar el comportamiento del catalizador.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las temperaturas elevadas usadas en la fase de contacto inicial están en un intervalo de 110°C a 220°C y en el que las temperaturas usadas en la fase de contacto subsiguiente son al menos 30°C inferiores que una media de las temperaturas elevadas en la fase de contacto inicial.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la fracción de bajo punto de ebullición tiene un punto final de destilación y la fracción de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición inicial tales que el punto final de destilación y el punto de ebullición inicial están en el intervalo de 80°C a 220°C.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la fracción de alto punto de ebullición tiene un punto final de destilación que está por debajo de 249°C.
19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que:
- la fraccionación proporciona al menos una fracción de bajo punto de ebullición que consiste en una fracción pobre en azufre y rica en compuestos monoaromáticos que tiene un contenido de azufre menor de 50 ppm y una fracción de alto punto de ebullición que consiste en una fracción rica en azufre y pobre en compuestos monoaromáticos que contiene el resto del azufre; y que comprende adicionalmente
- tratar la fracción de alto punto de ebullición con una fuente gaseosa de dihidrógeno en condiciones de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación que exhibe una capacidad para potenciar la incorporación de hidrógeno en uno o más de los compuestos orgánicos que contienen azufre y bajo condiciones adecuadas para la hidrogenación de uno o más de los compuestos orgánicos que contienen azufre; y
- recuperar un líquido de alto punto de ebullición que tiene un contenido de azufre menor de 50 ppm.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el catalizador de hidrogenación comprende al menos un metal activo, seleccionado del grupo que consiste en los elementos de transición d, cada uno incorporado sobre un soporte inerte en una cantidad de 0,1 por ciento a 30 por ciento en peso del catalizador total.
21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el catalizador de hidrogenación comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel, molibdeno y volframio.
22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el contenido de olefinas del material de alimentación es al menos igual sobre una base molar que el de los compuestos orgánicos que contienen azufre, y en el que el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso en al menos una de las fases de contacto.
23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el catalizador ácido de la fase de contacto subsiguiente está comprendido por un material que se prepara a partir de un catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto, y el adsorbente sólido está comprendido por un material que se prepara a partir del catalizador ácido mediante el uso en la primera fase de contacto y la fase de contacto subsiguiente.
24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el tratamiento de la fracción de alto punto de ebullición con una fuente gaseosa de dihidrógeno emplea al menos un lecho de catalizador de hidrogenación que comprende níquel y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en molibdeno y volframio, cada uno incorporado sobre un soporte inerte en una cantidad de 0,1 por ciento a 20 por ciento en peso del catalizador total.

