



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 432**

51 Int. Cl.:  
**C10G 69/12** (2006.01)  
**C10G 69/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02701342 .4**  
96 Fecha de presentación : **29.01.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1370629**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54 Título: **Procedimiento de producción de gasolina con un bajo contenido de azufre.**

30 Prioridad: **12.03.2001 FR 01 03358**  
**04.04.2001 FR 01 04618**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.06.2011**

73 Titular/es: **INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**  
**1 & 4 avenue de Bois-Préau**  
**92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

72 Inventor/es: **Debuisschert, Quentin;**  
**Uzio, Denis;**  
**Nocca, Jean-Luc y**  
**Picard, Florent**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 432 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de gasolina con un bajo contenido de azufre

5 La invención se refiere a un procedimiento de producción de gasolina con bajo contenido de azufre que comprende al menos una etapa de transformación de los compuestos sulfurados, que consiste en una alquilación de los  
 10 componentes sulfurados, al menos un fraccionamiento de la gasolina que se obtiene en la etapa A en, al menos, dos fracciones, al menos una etapa de tratamiento en presencia de un catalizador ácido y al menos un tratamiento de desulfuración de, al menos, una parte de la fracción pesada. Este procedimiento permite aprovechar una fracción de  
 15 gasolina que comprende eventualmente, además, unos hidrocarburos con dos, tres o cuatro átomos de carbono, reduciendo el contenido total de azufre de dicha fracción a unos niveles muy bajos compatibles con las especificaciones actuales o futuras. Esta desulfuración se realiza, por otra parte, sin una reducción sensible del rendimiento de la gasolina y minimizando la disminución del índice de octano.

#### 15 Técnica anterior

La producción de gasolinas reformuladas que responden a las nuevas normativas medioambientales necesita, en particular, que se disminuya levemente su concentración en olefinas, pero de forma importante su concentración en compuestos aromáticos (sobre todo el benceno) y en azufre. Las gasolinas de craqueo catalítico, que pueden  
 20 representar de un 30 a un 50 % del pool de gasolina, presentan unos contenidos elevados de olefinas y de azufre. El azufre presente en las gasolinas reformuladas se puede imputar, en cerca de un 90 %, a la gasolina de craqueo catalítico (FCC, « Fluid Catalytic Cracking » o craqueo catalítico en lecho fluidificado). La desulfuración (la hidrodesulfuración) de las gasolinas y principalmente de las gasolinas de FCC tiene, por consiguiente, una importancia evidente para cumplir con las especificaciones.

25 El hidrotreamiento (hidrodesulfuración) de la carga enviada al craqueo catalítico conduce a unas gasolinas que contienen de forma habitual 100 ppm de azufre. Las unidades de hidrotreamiento de cargas de craqueo catalítico operan, no obstante, en unas condiciones severas de temperatura y de presión, lo que supone un consumo importante de hidrógeno y una inversión elevada. Además, la totalidad de la carga debe desulfurarse, lo que implica el tratamiento de volúmenes de carga muy importantes.

30 El hidrotreamiento (o hidrodesulfuración) de las gasolinas de craqueo catalítico, cuando se realiza en unas condiciones clásicas conocidas por el experto en la materia, permite reducir el contenido de azufre de la fracción. Sin embargo, este procedimiento presenta el gran inconveniente de implicar una caída muy importante del índice de octano de la fracción, debida a la saturación del conjunto de las olefinas a lo largo del hidrotreamiento.

35 Por otra parte, la patente US-A-4 131 537 muestra el interés de fraccionar la gasolina en varias fracciones, de preferencia tres, en función de su punto de ebullición, y de desulfurarlas en unas condiciones que pueden ser diferentes y en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIb y/o del grupo VIII. Se indica en esta patente que el mayor beneficio se obtiene cuando se fracciona la gasolina en tres fracciones, y cuando la fracción que presenta unos puntos de ebullición intermedios se trata en unas condiciones suaves.

40 La solicitud de patente EP-A-0 755 995 describe un procedimiento de desulfuración de gasolinas de FCC que comprende al menos dos etapas. La primera es una hidrodesulfuración catalítica a una temperatura comprendida entre 200 y 350 °C, con una tasa de desulfuración comprendida entre un 60 y un 90 % y se realiza en presencia de una carga que contiene menos de un 0,1 % en volumen de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). La segunda, así como eventualmente las siguientes, también son etapas de hidrodesulfuración catalítica realizadas entre 200 y 300 °C, y  
 45 en presencia de una carga que comprende menos de un 0,05 % en volumen de H<sub>2</sub>S. La tasa de desulfuración está comprendida entre un 60 y un 90 % en esta etapa. En este procedimiento, la concentración en H<sub>2</sub>S debe mantenerse a un nivel muy reducido. En caso de reciclaje del hidrógeno sobrante, es preciso entonces, por lo general, eliminar el H<sub>2</sub>S, por ejemplo por medio de una etapa de absorción con aminas, tras la segunda etapa y las siguientes, con el fin de que el gas reciclado contenga menos de un 0,1 % en volumen de H<sub>2</sub>S. También se prefiere eliminar el H<sub>2</sub>S entre la primera y la segunda etapa con el fin de respetar el contenido máximo de H<sub>2</sub>S al comienzo de la segunda etapa (un 0,05 % en volumen). Para las gasolinas cargadas de azufre, una eliminación de este tipo es, por consiguiente, necesaria teniendo en cuenta una tasa de desulfuración superior a un 60% en la primera etapa.

55 La solicitud de patente EP-A-0 725 126 describe un procedimiento de hidrodesulfuración de una gasolina de craqueo en el que la gasolina se divide en una diversidad de fracciones que comprende al menos una primera fracción rica en compuestos fáciles de desulfurar y una segunda fracción rica en compuestos difíciles de desulfurar. Antes de realizar esta separación, previamente hay que determinar la distribución de los compuestos sulfurados por medio de análisis. Estos análisis son necesarios para seleccionar el equipo y las condiciones de división.

60 En esta solicitud se señala, de este modo, que una fracción ligera de gasolina de craqueo ve caer su contenido de olefinas y su índice de octano de manera importante, cuando se desulfura sin estar fraccionada. Por el contrario, el fraccionamiento de dicha fracción ligera en de 7 a 20 fracciones seguido de análisis de los contenidos de azufre y de olefinas de estas fracciones permite determinar la o las fracciones más ricas en compuestos sulfurados que se desulfuran a continuación de forma simultánea o por separado, y se mezclan con las otras fracciones desulfuradas o no. Un procedimiento de este tipo es complejo y debe repetirse con cada cambio en la composición de la gasolina que se va a tratar.

En la patente francesa 2 785 908, se muestra el interés de fraccionar la gasolina en una fracción ligera y una fracción pesada, y a continuación realizar un hidrotratamiento específico de la gasolina ligera con un catalizador a base de níquel, y un hidrotratamiento de la gasolina pesada con un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIb.

También se han propuesto, por ejemplo, en la patente US-A-5 290 427, unos procedimientos de hidrotratamiento de las gasolinas que consisten en fraccionar la gasolina, y a continuación en introducir las fracciones en diferentes niveles de un reactor de hidrodesulfuración y en convertir las fracciones desulfuradas sobre una zeolita ZSM-5, con el fin de compensar la pérdida de octano registrada por medio de una isomerización. Esta isomerización se acompaña de un craqueo de la gasolina buscando unos compuestos más ligeros.

En estos procedimientos, las gasolinas que se van a tratar presentan, por lo general, un punto inicial superior a 70 °C y es necesario tratar de forma separada la gasolina ligera (fracción correspondiente a los compuestos con punto de ebullición comprendido entre los C5 hidrocarburos y los 5 átomos de carbono y 70 °C), por ejemplo, por medio de un endulzamiento.

La patente US-A-5 318 690 propone un procedimiento que comprende un fraccionamiento de la gasolina y un endulzamiento de la gasolina ligera, mientras que la gasolina pesada se desulfura, y a continuación se convierte sobre una zeolita ZSM-5 y se desulfura de nuevo en unas condiciones suaves. Esta técnica se basa en una separación de la gasolina bruta de tal modo que se obtenga una fracción ligera, de preferencia prácticamente carente de compuestos sulfurados distintos de los mercaptanos. Esto permite tratar dicha fracción únicamente por medio de un endulzamiento que elimina los mercaptanos.

Por esta razón, las olefinas, presentes en cantidad relativamente importante en la fracción pesada, se saturan en parte durante el hidrotratamiento. Para compensar la caída del índice de octano ligada a la hidrogenación de las olefinas, la patente propone un craqueo sobre zeolita ZSM-5 que produce olefinas, pero en detrimento del rendimiento. Además, estas olefinas pueden recombinarse con el H<sub>2</sub>S presente en el medio para volver a formar mercaptanos. Es, por lo tanto, necesario realizar un endulzamiento o una hidrodesulfuración suplementaria.

La solicitud de patente WO 00/15319 describe un procedimiento que permite realizar de forma simultánea el fraccionamiento y el tratamiento de una nafta ligera. En este procedimiento, la fracción ligera contiene mercaptanos que van, por lo general, desde el metilmercaptano al hexilmercaptano. Estos compuestos sulfurados solo se eliminan de la fracción ligera en el caso en que la columna de fraccionamiento contenga una sección de hidrodesulfuración al comienzo de la columna. En ausencia de esta sección, no es por lo tanto posible eliminar los mercaptanos que o bien se encuentran en la gasolina desulfurada cuando la fracción ligera se recombina con la fracción pesada desulfurada, o bien pueden eliminarse con el conjunto de la fracción ligera, lo que genera una pérdida del rendimiento de la gasolina tras la desulfuración.

La patente US 6 083 379 describe un procedimiento de desulfuración y de mejora del índice de octano de las gasolinas que comprende un fraccionamiento de la gasolina en al menos dos fracciones, el tratamiento de la fracción ligera en presencia de una zeolita, un fraccionamiento de la fracción ligera tratada de este modo, la mezcla de las fracciones pesadas que se obtienen durante las dos etapas de fraccionamiento y la hidrodesulfuración de la mezcla de estas fracciones.

La solicitud de patente WO 94/22980 describe un procedimiento de desulfuración de gasolina que comprende un fraccionamiento en dos fracciones, la fracción más pesada se desulfura en un reactor de hidrodesulfuración, y a continuación se trata en presencia de un catalizador ácido que permite compensar la pérdida de octanos. La fracción más ligera también se desulfura por medio de una extracción no-hidrogenante de los mercaptanos.

La patente US 5 968 346 describe un procedimiento de hidroconversión de una carga hidrocarbonada, que permite eliminar impurezas como aquellos compuestos que comprenden heteroátomos. Este procedimiento comprende una primera etapa de hidroconversión del conjunto de la carga, seguida de una separación del líquido y del vapor presentes en el efluente de esta primera etapa y de una puesta en contacto del gas con el líquido. La mezcla de las dos fracciones líquidas resultantes de la puesta en contacto y del fraccionamiento se trata a continuación en una segunda etapa de hidroconversión en presencia de un catalizador.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de gasolinas con un bajo contenido de azufre, que permite aprovechar la totalidad de una fracción de gasolina que contiene azufre, de preferencia una fracción de gasolina de craqueo catalítico o de coqueo (coking según la terminología anglosajona), o de pirolisis, o incluso de viscorreducción (visbreaking según la terminología anglosajona), y reducir los contenidos de azufre en dicha fracción de gasolina a unos niveles muy bajos, sin que haya una disminución sensible del rendimiento de la gasolina al mismo tiempo que se reduce la disminución del índice de octano debida a la hidrogenación de las olefinas. La carga del procedimiento de acuerdo con la invención también puede comprender eventualmente, además de una fracción de gasolina, una fracción de C4 que comprende unos hidrocarburos con dos, tres o cuatro átomos de carbono.

El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento de producción de gasolina con bajo contenido de azufre, a partir de una fracción de gasolina que contiene azufre (gasolina inicial). Comprende, al menos, las siguientes etapas:

5 A) al menos una etapa de transformación de los compuestos sulfurados presentes en la gasolina. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de transformación de los compuestos sulfurados es una etapa de alquilación de los compuestos sulfurados seleccionados dentro del grupo formado por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos, de preferencia los mercaptanos que presentan de 1 a 6 átomos de carbono. Esta etapa A se ubica antes de la etapa E, que se describe más adelante.

10 B) al menos una etapa de tratamiento en presencia de un catalizador ácido situado antes de la etapa A, o antes o después de las etapas C o D y después de la etapa E, eventualmente de forma simultánea a la etapa C. El tratamiento en presencia de un catalizador ácido permite obtener un efluente que presenta un índice de octano más elevado que la carga de esta etapa. Las reacciones que intervienen a lo largo de esta etapa son esencialmente reacciones de craqueo y/o de isomerización que llevan a unas olefinas o unas parafinas ramificadas que contribuyen a un incremento del índice de octano. Cualquier tipo de catalizador ácido puede eventualmente utilizarse, pero se empleará de preferencia un catalizador que comprenda un aluminosilicato y, de manera aun más preferente, una zeolita.

15 C) al menos un tratamiento de desulfuración de, al menos, una parte de la gasolina tratada en la etapa B, o fraccionada en la etapa E, o hidrogenada en la etapa D en presencia de, al menos, un catalizador de hidrodesulfuración.

20 E) al menos un fraccionamiento de la gasolina que se obtiene en la etapa A en al menos dos fracciones (o cortes), una fracción ligera de preferencia prácticamente carente de azufre y que contiene las olefinas más ligeras de la gasolina inicial (gasolina ligera o fracción ligera), y una fracción pesada en la que, de preferencia, la mayor parte de los compuestos sulfurados inicialmente presentes en la gasolina inicial está concentrada (gasolina o fracción pesada). También es posible separar la gasolina que se obtiene en la etapa A en más de dos fracciones, es decir, por ejemplo, en una fracción ligera, al menos una fracción intermedia y una fracción pesada.

F)

El procedimiento de acuerdo con la invención también puede comprender, además:

30 D) eventualmente al menos una hidrogenación selectiva de las diolefinas situada antes o después de las etapas A, B o E.

E) eventualmente una etapa de mezcla de la fracción ligera que se obtiene tras una de las etapas D o E y eventualmente de, al menos, una fracción intermedia resultante de una de las etapas B, C o E con la fracción pesada desulfurada resultante de una de las etapas B, C o E. En esta etapa, de preferencia, la totalidad de dicha fracción pesada desulfurada se mezcla con dicha fracción ligera, sin separación del líquido y del gas que contiene la gasolina pesada tras la desulfuración, eventualmente puede realizarse un simple despojamiento mediante un gas inerte para eliminar el H<sub>2</sub>S de la gasolina pesada totalmente desulfurada. En algunos casos específicos, el aprovechamiento de la gasolina ligera, de la gasolina pesada desulfurada, y eventualmente de, al menos, una gasolina intermedia, se realiza de manera separada. Por lo que resulta inútil realizar esta etapa F.

40 F)

La carga del procedimiento de acuerdo con la invención es una fracción de gasolina que contiene azufre, de preferencia una fracción de gasolina resultante de una unidad de craqueo catalítico, de coqueo, o de viscorreducción o de pirolisis, cuya gama de puntos de ebullición se extiende de forma habitual desde alrededor de los puntos de ebullición de los hidrocarburos con 2 o 3 átomos de carbono (C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub>) hasta unos 250 °C, de preferencia desde alrededor de los puntos de ebullición de los hidrocarburos con 5 átomos de carbono (C<sub>2</sub> o C<sub>3</sub>) hasta unos 220 °C. El punto final de la fracción de gasolina depende de la refinería de la que procede y de los condicionantes del mercado, pero por lo general se mantiene en los límites que se han indicado más arriba.

### 50 Descripción detallada de la invención

En la presente invención se describe un procedimiento que permite la obtención de una gasolina preferentemente procedente de una unidad de craqueo catalítico; de coqueo o de viscorreducción o de pirolisis, y que presenta un contenido de azufre limitado. Dicho procedimiento comprende al menos una etapa de transformación de los compuestos sulfurados que consiste en una alquilación, al menos un fraccionamiento de la gasolina que se ha obtenido en al menos dos fracciones: gasolina ligera y gasolina pesada, al menos una etapa de tratamiento en presencia de un catalizador ácido y al menos un tratamiento de desulfuración de, al menos, una parte de la gasolina. El procedimiento de acuerdo con la invención también puede comprender eventualmente al menos una etapa de hidrogenación selectiva de las diolefinas.

60 La presencia simultánea de las etapas A de transformación de los compuestos sulfurados y B de tratamiento ácido permite obtener en la etapa C una desulfuración muy forzada de la gasolina sin una disminución excesiva del rendimiento de la gasolina y manteniendo al mismo tiempo un índice de octano elevado.

65 Gracias a este procedimiento, se alcanzan unas tasas de desulfuración importantes, en unas condiciones operativas razonables que se precisarán más adelante. El punto de fraccionamiento de la gasolina está, de preferencia, limitado con el fin de limitar la presencia de compuestos sulfurados, en particular de los compuestos tiofénicos en la gasolina

ligera. En concreto, el tiofeno que forma aceotropos con un cierto número de hidrocarburos no puede separarse fácilmente de las olefinas de C5 y/o de C6.

Está presente un fraccionamiento para permitir recubrir una fracción ligera que comprende una proporción importante de las olefinas ligeras presentes en la gasolina al mismo tiempo que se limita el contenido de azufre de esta fracción, se prefiere tratar la carga en unas condiciones y con unos catalizadores que permiten transformar los compuestos sulfurados (etapa A). De este modo, los compuestos sulfurados ligeros y/o tiofénicos pueden transformarse en compuestos sulfurados con un punto de ebullición más elevados que se encuentran tras la separación en al menos una fracción intermedia o en la gasolina pesada. Estas fracciones intermedias y/o pesadas pueden desulfurarse a continuación con facilidad.

El hidrotreamiento de las gasolinas y en particular la hidrodesulfuración se realiza en presencia de hidrógeno en unas condiciones tales que al menos una parte de las olefinas presentes en la carga que se va a hidrotreatar se hidrogenan. Esto implica una caída más o menos importante del índice de octano de la fracción de gasolina. El procedimiento de acuerdo con la invención permite limitar, por medio de la etapa A, el contenido de compuestos sulfurados en la fracción ligera de la carga. Permite, por lo tanto, evitar la hidrodesulfuración de esta fracción. No obstante, a veces se prefiere no tratar más que algunas fracciones resultantes del fraccionamiento. Además, quedan olefinas en las fracciones intermedias y pesadas de la gasolina que pueden hidrogenarse durante la etapa de desulfuración. Por todas estas razones, cuando un índice de octano muy elevado se busca, es interesante compensar la disminución del índice de octano registrado durante la desulfuración por medio de una etapa de tratamiento ácido en presencia de un catalizador ácido, como por ejemplo una ceolita.

El contenido en azufre de las fracciones de gasolina producidas mediante craqueo catalítico (FCC) depende del contenido de azufre de la carga tratada en el FCC, de la presencia o no de un pretratamiento de la carga del FCC, así como del punto final de la fracción. Por lo general, los contenidos de azufre de la totalidad de una fracción de gasolina, en particular las que proceden del FCC, son superiores a 100 ppm en peso y la mayor parte del tiempo superiores a 500 ppm en peso. Para unas gasolinas que tienen unos puntos finales superiores a 200 °C, los contenidos en azufre son a menudo superiores a 1.000 ppm en peso, pueden incluso en algunos casos alcanzar unos valores del orden de 4.000 a 5.000 ppm en peso.

El procedimiento de acuerdo con la invención se aplica, en particular, cuando se exigen unas tasas de desulfuración elevadas de la gasolina, es decir, cuando la gasolina desulfurada debe contener como máximo un 10 % del azufre de la gasolina inicial y eventualmente como máximo un 5 %, e incluso como máximo un 2 %, del azufre de la gasolina inicial lo que corresponde a unas tasas de desulfuración superiores a un 90 %, e incluso superiores a un 95 %, o incluso superiores a un 98 %.

Se aplica más en particular cuando estas tasas de desulfuración deben obtenerse al mismo tiempo que se limita la disminución de los índices de octano investigación y motor. De este modo, los índices de octano investigación y motor (octane number, según la terminología anglosajona y de aquí en adelante denominados ON) de la gasolina que se obtiene tras el tratamiento por medio del procedimiento de acuerdo con la invención tienen, por lo general, un valor próximo o superior al de la gasolina no tratada. De manera preferente, la gasolina resultante del procedimiento de acuerdo con la invención presenta un índice de octano investigación o motor de  $ON \geq (ON)_0 - 1$ , de manera más preferente  $ON \geq (ON)_0 - 0,7$ , de manera muy preferente  $ON \geq (ON)_0 - 0,5$ , y de manera aun más preferente  $ON \geq (ON)_0$ ,  $(ON)_0$  representando el valor del índice de octano investigación o motor de la carga (gasolina inicial o no tratada).

El proceso de acuerdo con la invención comprende al menos las siguientes etapas:

A) Esta etapa consiste en, al menos, una etapa de transformación de los compuestos sulfurados presentes en la gasolina. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de transformación de los compuestos sulfurados es una etapa de alquilación de los compuestos sulfurados seleccionados dentro del grupo formado por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos, teniendo los mercaptanos, de preferencia, de 1 a 6 átomos de carbono. Esta etapa A se dispone antes de la etapa E y antes de la etapa C de desulfuración.

B) al menos una etapa de tratamiento en presencia de un catalizador ácido situado antes de la etapa A, o antes o después de las etapas C o D, y después de la etapa E eventualmente realizada de forma simultánea a la etapa C. El tratamiento en presencia de un catalizador ácido permite obtener un efluente que presenta un índice de octano más elevado que la carga de esta etapa. Las reacciones que intervienen a lo largo de esta etapa son esencialmente reacciones de craqueo y/o de isomerización que llevan a unas olefinas o parafinas ramificadas que contribuyen a un aumento del índice de octano. Puede utilizarse eventualmente cualquier tipo de catalizador ácido, pero se empleará de preferencia un catalizador que comprende un aluminosilicato y, de manera más preferente, una ceolita.

C) al menos un tratamiento de desulfuración de, al menos, una parte de la gasolina tratada en la etapa B, o fraccionada en la etapa E, o hidrogenada en la etapa D en presencia de al menos un catalizador de hidrodesulfuración.

E) al menos un fraccionamiento de la gasolina inicial, o de la gasolina que se obtiene en la etapa A o B o D, en al menos dos fracciones (o cortes), una fracción ligera de preferencia prácticamente carente de azufre y que

contiene las olefinas más ligeras de la gasolina inicial (gasolina ligera o fracción ligera), y una fracción pesada en la que, de preferencia, la mayor parte de los compuestos sulfurados inicialmente presentes en la gasolina inicial se concentran (gasolina o fracción pesada). También es posible separar la gasolina que se obtiene en la etapa A o B o directamente la carga no tratada en más de dos fracciones, es decir, por ejemplo una fracción ligera, al menos una fracción intermedia y una fracción pesada.

F)

El procedimiento de acuerdo con la invención también puede comprender, además:

D) eventualmente, al menos, una hidrogenación selectiva de las diolefinas situada antes o después de las etapas A, B, C o E.

F) eventualmente una etapa de mezcla de la fracción ligera que se obtiene tras una de las etapas B, C, D o E y, de preferencia, de una de las etapas B, C o E, y de manera más preferente de la etapa C, o a la salida de un fraccionamiento adicional y eventualmente de al menos una fracción intermedia resultante de una de las etapas B a E, de preferencia de la etapa C o de un fraccionamiento adicional, con la fracción pesada desulfurada resultante de una de las etapas B a E, de preferencia de la etapa C. En esta etapa, de preferencia, la totalidad de dicha fracción pesada desulfurada se mezcla con dicha fracción ligera, sin separación del líquido y del gas que contiene la gasolina pesada tras la desulfuración, eventualmente puede realizarse un simple despojamiento mediante un gas inerte para eliminar el H<sub>2</sub>S de la gasolina pesada totalmente desulfurada. En algunos casos específicos, el aprovechamiento de la gasolina ligera, de la gasolina pesada desulfurada, y eventualmente de, al menos, una gasolina intermedia, se realiza de manera separada. Por lo que resulta inútil realizar esta etapa F.

G)

De acuerdo con una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, es posible asociar al menos una sección reactiva a una columna de fraccionamiento de acuerdo con la etapa E. Dicha o dichas secciones reactivas operan entonces sobre al menos una fracción apartada en el interior de la columna de fraccionamiento y el efluente de la sección reactiva se devuelve hacia dicha columna. La o las secciones reactivas acopladas de este modo a la columna de fraccionamiento de la etapa E pueden seleccionarse dentro del grupo formado por las secciones reactivas de las siguientes etapas: tratamiento ácido (etapa B), desulfuración (etapa C), hidrogenación de las diolefinas (etapa D).

Los dispositivos de este tipo, que comprenden una columna de fraccionamiento, asociados a un reactor externo y utilizables en el procedimiento de acuerdo con la invención se han descrito, por ejemplo, para unas aplicaciones en el campo del refinado y de la petroquímica en las patentes US 5 1777 283, US 5 817 227 y US 5 888 355.

De acuerdo con otras variantes del procedimiento de la invención, también es posible utilizar una columna reactiva en lugar de la columna de fraccionamiento, es decir, colocar al menos una de dichas secciones reactivas en la columna de fraccionamiento (sección reactiva interna en la columna), de preferencia en una zona en la que la concentración de reactivo es máxima.

De acuerdo con una variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la sección reactiva interna en la columna se selecciona dentro del grupo formado por las siguientes secciones reactivas: tratamiento ácido (etapa B), desulfuración (etapa C), hidrogenación de las diolefinas (etapa D).

El experto en la materia conoce este tipo de columnas reactivas y se han descrito, por ejemplo, en las patentes o solicitudes de patente US 5 368 691, US 5 523 062, FR 2 737 131, FR 2 737 132, EP-A-0 461 855.

Otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en utilizar al mismo tiempo una columna reactiva que comprende al menos una sección reactiva y un reactor externo acoplado o no a dicha columna. Este tipo de variantes se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 00/15319.

Las variantes que se han descrito anteriormente no son más que ilustraciones de las posibles variantes del procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención puede, en efecto, aplicarse combinando secciones reactivas, ya sea asociada(s) a la columna de fraccionamiento, ya sea interna(s) a dicha columna, ya sea externa(s) y no acoplada(s) a dicha columna en el sentido de que el efluente de dicha o dichas sección (secciones) reactiva(s) no se recicla hacia la columna de fraccionamiento.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, lo esencial de las olefinas se mantiene en la fracción ligera, eventualmente en al menos una fracción intermedia que no necesita una desulfuración demasiado importante. El contenido en compuestos sulfurados de la fracción ligera que se obtiene tras el fraccionamiento es, por lo general, inferior a 100 ppm, de preferencia inferior a 30 ppm, de manera más preferente inferior a 20 ppm y de manera muy preferente inferior a 10 ppm.

Otra ventaja reside en el hecho de que el contenido residual de compuestos sulfurados de la gasolina desulfurada por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente bajo, y en que el índice de octano de la gasolina se mantiene a un nivel elevado.

Las etapas del procedimiento de acuerdo con la invención se describen de forma más detallada a continuación.

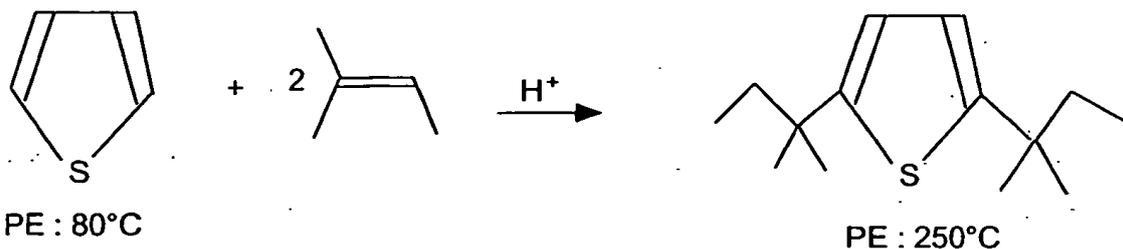
**- transformación de los compuestos sulfurados (etapa A):**

5 Esta etapa consiste en hacer pasar la carga, eventualmente hidrogenada en la etapa D en un catalizador que presenta una función ácida que permite realizar esencialmente la reacción de alquilación del tiofeno y de los derivados tiofénicos mediante las olefinas, la adición de los compuestos sulfurados en forma de mercaptanos a las olefinas. Las condiciones operativas se ajustan para realizar la transformación deseada con unas tasas de conversión del tiofeno y/o de los derivados tiofénicos y/o de los mercaptanos ligeros, de preferencia unos mercaptanos que presentan de 1 a 6 átomos de carbono, superiores a un 80 % en peso, de preferencia superiores a un 90 % en peso, de manera muy preferente superiores a un 95 % en peso. Otros compuestos como COS o CS2 pueden convertirse eventualmente.

15 Para minimizar la actividad oligomerizante del catalizador ácido eventualmente utilizado, la gasolina se puede aditar con un compuesto habitual para inhibir la actividad oligomerizante de los catalizadores ácidos como los alcoholes, los éteres o el agua.

20 Esta transformación puede, por ejemplo, realizarse de acuerdo con los procedimientos y utilizando los esquemas que se describen en las solicitudes de patente francesa n°. 00/08113 y n°. 00/10233.

25 De acuerdo con esta variante de la etapa A, la gasolina eventualmente hidrogenada se trata en una sección que permite transformar, mediante la alquilación, los compuestos seleccionados dentro del grupo formado por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos. Durante la alquilación, los compuestos tiofénicos que contiene la fracción 60 °C-160 °C van a reaccionar con unas tasas de conversión superiores a un 80 % en peso, de preferencia, superiores a un 90 % en peso, con las olefinas para formar unos alquilo tiofenos de acuerdo con la siguiente reacción para el tiofeno:



30 Una parte o la totalidad del benceno también pueden eliminarse mediante alquilación con las olefinas. Estos compuestos con pesos moleculares más elevados se caracterizan, sobre todo, por unas temperaturas de ebullición más elevadas que las que tenían antes de la alquilación. De este modo, la temperatura teórica de ebullición que es de 80 °C se encuentra desplazada hacia 250 °C para los alquilo tiofenos.

35 Esta etapa de alquilación se realiza en presencia de un catalizador ácido. Este catalizador puede ser, de forma indiferente, una resina, una zeolita, una arcilla, cualquier sílice funcionalizada o cualquier sílice-aluminato que presente una acidez, o cualquier otro soporte injertado con grupos funcionales ácidos. La relación del volumen de carga inyectado por el volumen de catalizador está comprendida entre 0,1 y 10 litros/litro/hora y de preferencia entre 0,5 y 4 litros/litro/hora. Más en concreto, esta etapa de alquilación se realiza en presencia de, al menos, un catalizador ácido seleccionado dentro del grupo formado por los silicoaluminatos, los titanosilicatos, los mixtos de aluminato y titanio, las arcillas, las resinas, los óxidos mixtos que se obtienen mediante injerto de al menos un compuesto organometálico, organosoluble o acuoso (seleccionado dentro del grupo formado por los alquilo y/o los alcoximetales de, al menos, un elemento como titanio, circonio, silicio, germanio, estaño, tantalio, niobio...) con al menos un óxido como la alúmina (formas gamma, delta, eta, solas o mezcladas), el sílice, los silicoaluminatos, los sílices-titanio, los sílices-circonio o cualquier otro sólido que presente una cierta acidez. Un modo particular de la invención puede consistir en aplicar una mezcla física de al menos dos de los catalizadores que se indican a continuación en unas proporciones que varían de 95/5 a 5/95, de forma preferente de 85/15 a 15/85 y de forma más preferente de 70/30 a 30/70.

50 La temperatura para esta etapa está, por lo general, comprendida entre 10 y 350 °C de acuerdo con el tipo de catalizador o la fuerza de la acidez. De este modo, para una resina ácida de tipo intercambiador de iones, la temperatura está, por lo general, comprendida entre 50 y 150 °C, de preferencia entre 50 y 120 °C.

55 La relación molar de la olefina respecto a los compuestos tiofénicos está comprendida entre 0,1 y 1.000 moles/mol, de preferencia entre 0,5 y 500 moles/mol.

La presión operativa de esta etapa está, por lo general, comprendida entre 0,1 y 3 MPa y, de preferencia, de tal modo que la carga se encuentre en forma líquida en las condiciones de temperatura y de presión, es decir, a una presión superior a 0,5 MPa.

- 5 El efluente resultante de la etapa A, de alquilación de los compuestos sulfurados, puede eventualmente mezclarse al menos en parte con una fracción pesada resultante del fraccionamiento en la etapa E.

**- tratamiento en presencia de un catalizador ácido (etapa B):**

- 10 Esta etapa permite compensar la pérdida de octano debida a la etapa de desulfuración de la gasolina total o de una fracción de gasolina (etapa C). Se encuentra ubicada ya sea delante de dicha etapa C de desulfuración, ya sea tras dicha etapa. Eventualmente puede aplicarse sobre la totalidad de la gasolina antes de la etapa de alquilación de los compuestos sulfurados (etapa A). De modo preferente, se encuentra ubicada tras el fraccionamiento (etapa E), y de manera más preferente justo antes o justo después de la etapa de desulfuración (etapa C). Finalmente se puede realizar la etapa B de manera simultánea a la etapa C, o bien disponiendo un catalizador ácido y un catalizador de hidrodesulfuración en el mismo reactor, o bien utilizando un catalizador bifuncional que comprende una fase activa en desulfuración como la que se describe en la etapa C, repartida sobre un soporte que comprende un sólido-ácido como, por ejemplo, la zeolita.

- 20 Cuando la etapa de desulfuración se realiza en dos reactores separados, a menudo es preferible disponer la etapa B de tratamiento ácido entre los dos reactores de la etapa C. En efecto, el segundo reactor de desulfuración permite llevarse los mercaptanos eventualmente formados en la etapa B mediante la recombinación de las olefinas formadas, en esta etapa, con unos componentes sulfurados. Esta segunda etapa de desulfuración puede entonces ser una hidrodesulfuración catalítica o un endulzamiento, por ejemplo, un endulzamiento extractivo.

- 25 Cuando la etapa de tratamiento ácido se ubica tras la etapa de desulfuración, el catalizador ácido seleccionado para la etapa de tratamiento ácido presenta una acidez controlada de tal modo que limita el grado de craqueo de los hidrocarburos. Por esta razón, la reacción de craqueo se limita esencialmente a los compuestos que presentan un reducido índice de octano.

- 30 De preferencia, esta etapa de tratamiento ácido realiza un craqueo limitado de las parafinas con un reducido índice de octano para formar unos productos con un índice de octano más elevado. Las reacciones que entran en juego son, por una parte, el craqueo de las parafinas que presentan los puntos de ebullición más elevados en parafinas con menor punto de ebullición, y el craqueo de las parafinas con reducido índice de octano. También se forman unas olefinas durante estas reacciones, así como unas parafinas ramificadas por medio de las reacciones de isomerización. El conjunto de estas reacciones permite, por consiguiente, compensar la disminución del índice de octano debida a la etapa de desulfuración, e incluso en algunos casos aumentar este índice más allá del índice de la fracción o de la gasolina antes de la desulfuración.

- 40 Con el fin de limitar la desactivación del catalizador por el depósito de hidrocarburos, se inyecta, por lo general, hidrógeno en el reactor de tratamiento ácido. También es posible admitir el exceso de hidrógeno resultante de una etapa anterior (por ejemplo, una etapa de desulfuración) al comienzo de esta etapa, eventualmente con un complemento de hidrógeno aportado mediante una alimentación separada.

- 45 Las condiciones operativas de esta etapa son, por lo general, las siguientes: la temperatura está, por lo general, comprendida entre 140 °C y 500 °C, preferentemente entre 170 °C y 480 °C; la presión está, por lo general, comprendida entre 0,5 y 15 MPa, de preferencia entre 1 y 10 MPa, de manera más preferente entre 2 y 8 MPa; la velocidad espacial expresada en volumen de carga por volumen de catalizador y por hora está, por lo general, comprendida entre 0,3 y 15 h<sup>-1</sup>, de preferencia entre 0,5 y 10 h<sup>-1</sup>; la relación específica de hidrógeno por carga hidrocarbonada está, por lo general, comprendida entre 0 y 1.000 litros por litro, de preferencia entre 10 y 800 litros por litro, de manera más preferente entre 20 y 500 litros por litro.

- 50 Entre los catalizadores preferentes para esta etapa, se pueden citar los silicatos, los aluminosilicatos, los borosilicatos, los galosilicatos, y de una forma general, los metal silicatos. Entre los aluminosilicatos, se prefieren aquellos que pertenecen a la familia de las ZSM (por ejemplo, ZSM-5, ZSM-12, ZSM 22) o MCM (por ejemplo MCM-22), así como la zeolita Y, la modernita, la zeolita beta o las faujasitas. Con el fin de regular la acidez de estos materiales, se pueden eventualmente, al menos de forma parcial, desaluminar o sintetizar en un medio fluoruro.

- 60 Los catalizadores de esta etapa también pueden comprender un metal activo en hidrogenación, de tal modo que facilite la eliminación de los compuestos susceptibles de envenenar el catalizador y, en particular, su función ácida. De preferencia, se emplea un metal del grupo VIII de la antigua tabla periódica (grupos 8, 9, 10 de la nueva clasificación), por ejemplo un metal noble o el níquel.

**- desulfuración (etapa C):**

- 65 Esta etapa puede, por ejemplo, ser una etapa de hidrodesulfuración que se realiza mediante el paso de la gasolina

pesada o intermedia, en presencia de hidrógeno, por al menos un catalizador que comprende, al menos, un elemento del grupo VIII y/o al menos un elemento del grupo VIb al menos en parte en forma de sulfuro, a una temperatura comprendida entre unos 210 °C y unos 350 °C, de preferencia entre 200 °C y 320 °C, a una presión por lo general comprendida entre entorno a 1 y entorno a 4 MPa, de preferencia entre 1,5 y 3 MPa. La velocidad espacial del líquido está comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, de manera muy preferente entre 3 y 8 h<sup>-1</sup>. La relación H<sub>2</sub>/HC está comprendida entre 100 y 600 litros por litro y de preferencia entre 300 y 600 litros por litro.

El contenido de metal del grupo VIII expresado en óxido está, por lo general, comprendido entre un 0,5 y un 15 % en peso, preferentemente entre un 1 y un 10 % en peso. El contenido de metal del grupo VIb está, por lo general, comprendido entre un 1,5 y un 60 % en peso, preferentemente entre un 3 y un 50 % en peso.

El elemento del grupo VIII, cuando está presente, es de preferencia el cobalto, y el elemento del grupo VIb, cuando está presente, es por lo general el molibdeno o el tungsteno. Se prefieren las combinaciones del tipo cobalto-molibdeno. El soporte del catalizador es, de forma habitual, un sólido poroso, como por ejemplo una alúmina, una sílice-alúmina u otros sólidos porosos, como por ejemplo la magnesia, la sílice o el óxido de titanio, solos o mezclados con alúmina o con sílice-alúmina. El catalizador de acuerdo con la invención presenta, de preferencia, una superficie específica inferior a 190 m<sup>2</sup>/g, de manera más preferente inferior a 180m<sup>2</sup>/g, y de manera muy preferente inferior a 150 m<sup>2</sup>/g.

Tras la introducción del o de los elementos y eventualmente la conformación del catalizador (cuando esta etapa se realiza con una mezcla que ya contiene los elementos de base), el catalizador se activa en una primera etapa. Esta activación puede corresponder bien a una oxidación y a continuación a una reducción, bien a una reducción directa, o bien únicamente a una calcinación. La etapa de calcinación se realiza, por lo general, a unas temperaturas que van desde unos 100 a unos 600 °C y de preferencia están comprendidas entre 200 y 450 °C, bajo un caudal de aire. La etapa de reducción se realiza en unas condiciones que permiten convertir al menos una parte de las formas oxidadas del metal de base en metal. Por lo general, esta consiste en tratar el catalizador bajo un flujo de hidrógeno a una temperatura de referencia al menos igual a 300 °C. La reducción también puede realizarse en parte por medio de reductores químicos.

El catalizador se utiliza de preferencia, al menos en parte, en su forma sulfurada. La introducción del azufre puede producirse antes o después de cualquier etapa de activación, es decir, de calcinación o de reducción. De preferencia, ninguna etapa de oxidación del catalizador se realiza cuando el azufre o un compuesto sulfurado se han introducido en el catalizador. El azufre o un compuesto sulfurado pueden introducirse *ex situ*, es decir, fuera del reactor en el que se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención, o *in situ*, es decir, dentro del reactor que se utiliza para el procedimiento de acuerdo con la invención. En este último caso, el catalizador se reduce de preferencia en las condiciones que se han descrito anteriormente, y a continuación se sulfura mediante el paso de una carga que contiene al menos un compuesto sulfurado, una vez descompuesto lleva a la fijación de azufre en el catalizador. Esta carga puede ser gaseosa o líquida, por ejemplo hidrógeno que contenga H<sub>2</sub>S, o un líquido que contenga al menos un compuesto sulfurado.

De un modo preferente, el compuesto sulfurado se añade en el catalizador *ex situ*. Por ejemplo, tras la etapa de calcinación, un compuesto sulfurado puede introducirse en el catalizador eventualmente en presencia de otro compuesto. El catalizador se seca a continuación, y seguidamente se transfiere dentro del reactor que sirve para aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención. En este reactor, el catalizador se trata entonces con hidrógeno con el fin de transformar al menos una parte del metal principal en sulfuro. Un procedimiento que resulta en particular adecuado para la invención es el que se describe en las patentes FR-B- 2 708 596 y FR-B- 2 708 597.

La desulfuración de la gasolina pesada y/o de al menos una gasolina intermedia también puede realizarse por medio de un absorbedor que comprende una masa absorbente, por ejemplo a base de óxido de cinc. Dicha desulfuración también puede realizarse por medio de una combinación entre una sección de hidrodesulfuración y un absorbedor, de preferencia situado tras la sección de hidrodesulfuración.

La sección de desulfuración eventualmente puede comprender al menos dos reactores en serie, eventualmente con una separación del gas que contiene H<sub>2</sub>S y del líquido entre los dos reactores. También es posible emplear dos catalizadores idénticos o diferentes dispuestos en al menos dos lechos en el interior de un único reactor o dentro de dos reactores que constan de un único o varios lechos de catalizador. Una adición intermedia de hidrógeno (también llamado quench según la terminología anglosajona), también resulta posible entre dichos reactores y/o entre dos lechos.

Por ejemplo, es posible utilizar un catalizador que comprenda cobalto y molibdeno o tungsteno asociado a un catalizador que comprende níquel en el mismo reactor o en dos reactores diferentes dispuestos en serie. De preferencia, dichos catalizadores se sulfuran.

Uno de los modos preferentes de desulfuración de al menos una fracción intermedia o pesada o de la gasolina total consiste, por ejemplo, en operar en dos etapas: una primera etapa que realiza esencialmente la hidrogenación de los compuestos sulfurados insaturados y una segunda etapa que realiza una descomposición de los compuestos

sulfurados saturados, de acuerdo con uno de los modos operativos que se muestran en la solicitud de patente EP-A-1 031 622.

También es posible, de preferencia para las fracciones menos ricas en compuestos sulfurados, en particular la fracción ligera que se obtiene tras la etapa opcional de fraccionamiento, realizar un simple endulzamiento por medio de cualquier procedimiento de endulzamiento conocido por el experto en la materia. De este modo es posible utilizar un procedimiento de endulzamiento por oxidación al aire, eventualmente en presencia de cobre, o incluso mediante un procedimiento extractivo por contacto líquido/líquido, por ejemplo, por una solución de sosa. También pueden utilizarse otros procedimientos de conversión catalítica de los mercaptanos en disulfuro en combinación, si fuera preciso, con un fraccionamiento suplementario tras el endulzamiento.

#### - hidrogenación de las diolefinas (etapa D opcional):

La hidrogenación de los dienos es una etapa opcional que permite eliminar, antes de la hidrosulfuración, la casi totalidad de los dienos presentes en la fracción de gasolina que contienen azufre para tratar. Esta se desarrolla de forma preferente como una primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, o eventualmente sobre al menos una de las fracciones que se obtienen justo después del fraccionamiento en la etapa E. Por lo general se realiza en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, de preferencia seleccionado dentro del grupo formado por el platino, el paladio y el níquel, y un soporte. Se empleará, por ejemplo, un catalizador a base de níquel o de paladio depositado sobre un soporte inerte, como por ejemplo alúmina, sílice o un soporte que contenga al menos un 50 % de alúmina.

La presión empleada es suficiente para mantener más de un 60 %, de preferencia un 80 %, y de manera más preferente de un 95 % en peso de la gasolina que se va a tratar en fase líquida en el reactor; lo más habitual es que esté comprendida entre entorno a 0,4 y entorno a 5 MPa y, de preferencia, superior a 1 MPa, de manera más preferente comprendida entre 1 y 4 MPa. La velocidad espacial por hora del líquido que se va a tratar está comprendida entre entorno a 1 y entorno a 20 h<sup>-1</sup> (volumen de carga por volumen de catalizador y por hora), de preferencia entre 2 y 10 h<sup>-1</sup>, de manera muy preferente entre 3 y 8 h<sup>-1</sup>. Lo más habitual es que la temperatura esté comprendida entre unos 50 y unos 250 °C, y de preferencia entre 80 y 220 °C, y de manera más preferente entre 100 y 200 °C, para garantizar una conversión suficiente de las diolefinas. De modo muy preferente, esta se limita a 180 °C. La relación hidrógeno por carga expresada en litros está, por lo general, comprendida entre 1 y 50 litros por litro, de preferencia entre 3 y 30 litros, de manera más preferente entre 8 y 25 litros por litro.

La elección de las condiciones operativas es particularmente importante. Se operará, por lo general, a presión y en presencia de una cantidad de hidrógeno con un ligero exceso respecto del valor estequiométrico necesario para hidrogenar las diolefinas. El hidrógeno y la carga que se va a tratar se inyectan en corrientes ascendentes o descendentes en un reactor que comprende de preferencia un lecho fijo de catalizador. Puede asociarse otro metal al metal principal para formar un catalizador bimetálico, como por ejemplo el molibdeno o el tungsteno. La utilización de fórmulas catalíticas de este tipo se ha reivindicado, por ejemplo, en la patente FR 2 764 299. La gasolina de craqueo catalítico puede contener hasta algunos % en peso de diolefinas. Tras la hidrogenación, el contenido de diolefinas por lo general se reduce a menos de 3.000 ppm, e incluso a menos de 2.500 ppm y de manera más referente a menos de 1.500 ppm. En algunos casos, se puede obtener menos de 500 ppm. El contenido de dienos tras la hidrogenación selectiva puede reducirse incluso, si fuera necesario, a menos de 250 ppm.

De acuerdo con una realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa de hidrogenación de los dienos se desarrolla en un reactor catalítico de hidrogenación que comprende una zona reactiva catalítica a la que atraviesan la totalidad de la carga y la cantidad de hidrógeno necesaria para realizar las reacciones deseadas.

#### - separación de la gasolina en al menos dos fracciones (etapa E):

De acuerdo con una primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la gasolina se fracciona en dos fracciones:

- una fracción ligera que contiene una cantidad de azufre residual limitada, de preferencia inferior a unos 100 ppm, de manera más preferente inferior a unos 50 ppm, de manera más preferente inferior a unos 20 ppm, y que permite utilizar esta fracción sin realizar otro tratamiento dirigido a reducir su contenido de azufre, salvo eventualmente una transformación de los compuestos sulfurados de acuerdo con la etapa A, o un simple endulzamiento.
- una fracción pesada en la que, de preferencia, se concentra la mayor parte del azufre inicialmente presente en la carga.

Esta separación se realiza de preferencia por medio de una columna de destilación clásica también llamada splitter. Esta columna de fraccionamiento debe permitir separar una fracción ligera de la gasolina que contiene una fracción ligera del azufre y una fracción pesada que contiene de preferencia la mayor parte del azufre inicialmente presente en la gasolina inicial.

Esta columna opera, por lo general, a una presión comprendida entre 0,1 y 2 MPa, y de preferencia entre 0,2 y 1 MPa. El número de bandejas teóricas de esta columna de separación está, por lo general, comprendido entre 10 y 100, y de preferencia entre 20 y 60. La tasa de reflujo, expresada como la relación entre el caudal líquido en la columna dividida por el caudal de destilado expresado en kg/h, es por lo general inferior a la unidad y de preferencia inferior a 0,8.

La gasolina ligera que se obtiene a la salida de la separación contiene, por lo general, al menos el conjunto de las olefinas de C5, de preferencia los compuestos de C5 y al menos un 20 % de las olefinas de C6. Por lo general, esta fracción ligera presenta un reducido contenido de azufre, es decir que en general no es necesario tratar la fracción ligera antes de utilizarla como carburante.

De acuerdo con una segunda variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la gasolina se fracciona en al menos 3 fracciones: una fracción ligera, una fracción pesada y al menos una fracción intermedia.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la gasolina se fracciona de preferencia en al menos dos fracciones que presentan las siguientes propiedades:

- una fracción denominada ligera (fracción L) cuyos puntos de ebullición son de preferencia inferiores a unos 60 °C. Esta temperatura se da a título indicativo, se trata de preferencia de la temperatura máxima para la cual el contenido de tiofeno es inferior a 5 ppm;
- al menos una fracción denominada pesada (fracción H1) cuyos puntos de ebullición son superiores a unos 60 °C.

La fracción ligera L se inyecta de preferencia en un depósito de separación gas líquido con el fin de separar el hidrógeno no consumido, y eventualmente el H<sub>2</sub>S presente, de las olefinas que poseen por lo general de 5 a 7 átomos de carbono.

La fracción denominada pesada H1, es decir, la fracción cuyas temperaturas son superiores a unos 60 °C se envía a una columna de destilación o cualquier otro procedimiento de separación capaz de dividir esta fracción en al menos dos fracciones:

- una fracción intermedia 12 cuyos puntos de ebullición a título de ejemplo son como mínimo de 60 °C y como máximo de unos 120 °C, e incluso unos 160 °C. Esta fracción puede tratarse en la etapa A y eventualmente en la B y/o la C del procedimiento de acuerdo con la invención;
- una fracción más pesada H2 cuyos puntos de ebullición son por lo general superiores a unos 160 °C o a unos 120 °C.

La fracción pesada H2 cuyas temperaturas de ebullición son por lo general superiores a unos 150 °C, e incluso a unos 180 °C, se envía a la etapa C de desulfuración.

En otra versión del procedimiento de acuerdo con la invención también es posible fraccionar directamente la gasolina en al menos tres fracciones, una fracción ligera (L), al menos una fracción intermedia (12) y al menos una fracción pesada (H2) que presentan las propiedades que se han descrito anteriormente.

La fracción intermedia 12 cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre unos 60 °C y unos 120 °C, o unos 160 °C, puede enviarse a la unidad de transformación de los compuestos sulfurados de acuerdo con la etapa A.

Tras la etapa A, las fracciones 12 pueden fraccionarse de nuevo en una fracción intermedia I3 y una fracción pesada H3. La fracción H3 obtenida de este modo puede eventualmente mezclarse con la fracción H2, de preferencia antes de la desulfuración.

En la figura 1, el procedimiento no es de acuerdo con la invención ya que no comprende la etapa de fraccionamiento. La carga 1 se envía, en primer lugar, eventualmente y de preferencia a la unidad 2 de hidrogenación de acuerdo con la etapa D. Esta sección reactiva puede eventualmente comprender un catalizador capaz, al mismo tiempo, de hidrogenar las diolefinas (etapa D) y de recargar los compuestos sulfurados, en particular los mercaptanos ligeros mediante la adición a las olefinas. El efluente resultante de esta sección 2 o la carga, cuando la sección 2 no existe, se envía por medio del conducto 3 hacia una sección reactiva 4 que permite realizar la alquilación de los compuestos tiofénicos (etapa A). El efluente de la sección 4 se envía a continuación por medio del conducto 5 hacia una sección 6 que contiene un catalizador de hidrosulfuración. El efluente desulfurado que se obtiene de esta sección (7) se envía, por último, a una sección reactiva que contiene un catalizador ácido (sección 8) y que permite realizar básicamente un ligero craqueo y otras reacciones que se han descrito de acuerdo con la etapa B, con el fin de aumentar el índice de octano de la gasolina desulfurada. El hidrógeno necesario para las secciones 2, 6 y 8 puede conducirse respectivamente por los conductos 10, 12 y 13. Es posible eventualmente conducir una fracción hidrocarbonada rica en olefinas, resultantes de otro procedimiento, por la línea 11, para facilitar la alquilación de los compuestos tiofénicos en la sección 4. El efluente 9 resultante de este tratamiento puede utilizarse en un pool de gasolina ya que presenta un bajo contenido de compuestos sulfurados y un índice de

octano elevado.

En la figura 2, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa de fraccionamiento. La carga 1 se envía, en primer lugar, eventualmente y de preferencia a la unidad 2 de hidrogenación de acuerdo con la etapa D. Esta sección reactiva puede eventualmente comprender un catalizador capaz al mismo tiempo de hidrogenar las diolefinas (etapa D) y recargar los compuestos sulfurados, en particular los mercaptanos ligeros. El efluente resultante de esta sección 2 o la carga, cuando la sección 2 no existe, se envía por el conducto 3 hacia una sección reactiva 4 que permite realizar la alquilación de los compuestos tiofénicos (etapa A). El efluente de la sección 4 se envía a continuación por el conducto 5 hacia una sección 6 de fraccionamiento (etapa E) en tres fracciones: una fracción ligera no tratada y recuperada por medio del conducto 12, una fracción intermedia recuperada por medio del conducto 13 y a continuación tratada, una fracción pesada recuperada por medio del conducto 7 y a continuación tratada. El tratamiento de la fracción intermedia (13) consiste, en primer lugar, en un tratamiento ácido (etapa B) en la sección 14, y a continuación en una hidrosulfuración en presencia de un catalizador en la sección 16 (etapa C) del efluente resultante de la sección 14 (efluente 15). El tratamiento de la fracción pesada consiste en una hidrosulfuración en presencia de un catalizador en la sección 8 (etapa C), y a continuación en un tratamiento ácido del efluente desulfurado 9 en la sección 10 (etapa B). El hidrógeno necesario para las secciones 2, 8, 10, 14 y 16 puede conducirse respectivamente por los conductos 19, 21, 22, 23 y 24. Es posible eventualmente conducir una fracción hidrocarbonada rica en olefinas, resultante de otro procedimiento, por la línea 20, para facilitar la alquilación de los compuestos tiofénicos en la sección 4. Las fracciones intermedias y pesadas desulfuradas de este modo y que presentan un índice de octano elevado gracias al tratamiento ácido se recuperan respectivamente por medio de los conductos 17 y 11 y se mezclan con la fracción ligera 12 para formar una gasolina desulfurada 18 que presenta un alto índice de octano.

En resumen, la invención se refiere a un procedimiento de producción de gasolina de bajo contenido de azufre que comprende al menos una etapa de alquilación de los compuestos sulfurados (etapa A), al menos una etapa de tratamiento en presencia de un catalizador ácido (etapa B) y al menos un tratamiento de desulfuración de al menos una parte de la gasolina (etapa C). Dicho procedimiento puede eventualmente comprender, además, al menos una etapa de hidrogenación selectiva de las diolefinas (etapa D). Comprende, además, al menos una etapa de fraccionamiento de la gasolina resultante de la etapa A (etapa E) en al menos dos fracciones o en al menos tres fracciones.

De acuerdo con un modo más preferente, dicha etapa consiste básicamente en una alquilación de los compuestos tiofénicos. De acuerdo con un modo muy preferente, la etapa de transformación de los compuestos sulfurados (etapa A) comprende, al mismo tiempo, una alquilación de los compuestos tiofénicos y una adición de los mercaptanos a las olefinas realizadas en dos secciones reactivas separadas. Eventualmente, la etapa en la que se recargan los compuestos sulfurados (etapa A) se realiza en la misma sección reactiva que la etapa de hidrogenación de las diolefinas (etapa D).

El procedimiento de acuerdo con la invención puede, además, comprender una etapa de mezcla (etapa F) de la fracción ligera que se obtiene tras una de las etapas B a E y eventualmente de al menos una fracción intermedia resultante de una de las etapas B a E con la fracción pesada desulfurada resultante de una de las etapas B a E.

De acuerdo con una variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, la gasolina pesada se desulfura en presencia de al menos un catalizador de hidrosulfuración o de un absorbente. De acuerdo con otra variante, la gasolina pesada se desulfura en dos reactores de hidrosulfuración dispuestos en serie y que comprenden un catalizador de hidrosulfuración. En este caso, el H<sub>2</sub>S se despoja de preferencia entre los dos reactores de hidrosulfuración. De acuerdo con otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, una etapa de tratamiento ácido (etapa B) se intercala entre los dos reactores de hidrosulfuración. Eventualmente, la gasolina pesada desulfurada por medio de una cualquiera de las variantes descritas se despoja por medio de un gas inerte.

Eventualmente, al menos una sección reactiva del procedimiento de acuerdo con la invención es interna a la sección de fraccionamiento y se selecciona dentro del grupo formado por las siguientes secciones reactivas: tratamiento ácido (etapa B), desulfuración (etapa C), hidrogenación de las diolefinas (etapa D).

Eventualmente, al menos una sección reactiva se acopla a la sección de fraccionamiento y se selecciona dentro del grupo formado por las siguientes secciones reactivas: tratamiento ácido (etapa B), desulfuración (etapa C), hidrogenación de las diolefinas (etapa D).

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de gasolina con un reducido contenido de azufre a partir de una carga que comprende una fracción de gasolina de craqueo catalítico, de coqueo, de pirolisis o de viscorreducción y eventualmente, además, una fracción de C4 que comprende unos hidrocarburos con dos, tres o cuatro átomos de carbono, en el que dicho procedimiento comprende:
- al menos una etapa A de alquilación de los compuestos sulfurados;
  - 10 – al menos una etapa E de fraccionamiento de la gasolina obtenida en la etapa A en al menos dos fracciones: una fracción ligera prácticamente carente de azufre y que contiene las olefinas más ligeras de la gasolina inicial, y una fracción pesada en la que se concentra la mayor parte de los compuestos sulfurados inicialmente presentes en la gasolina inicial;
  - 15 – al menos una etapa C de tratamiento de desulfuración en presencia de hidrógeno de la fracción pesada resultante de la etapa E o de la etapa B en al menos un catalizador de hidrodesulfuración que comprende al menos un elemento del grupo VIII y/o al menos un elemento del grupo VIb al menos en parte en forma de sulfuro a una temperatura comprendida entre 210 °C y 350 °C a una presión comprendida entre 1 y 4 MPa y una velocidad espacial del líquido comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup> y una relación hidrógeno por hidrocarburos comprendida entre 100 y 600 litros por litro;
  - 20 – al menos una etapa B de craqueo y/o isomerización de la carga o de la fracción pesada resultante de la etapa C o de la etapa E en presencia de un catalizador ácido que lleva a las olefinas o las parafinas ramificadas a una temperatura comprendida entre 140 °C y 500 °C, una presión comprendida entre 0,5 y 15 MPa, una velocidad espacial comprendida entre 0,3 y 15 h<sup>-1</sup> y una relación específica de hidrógeno por carga hidrocarbonada comprendida entre 0 y 1.000 litros por litro.
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende, además, al menos una etapa de hidrogenación selectiva de las diolefinas (etapa D).
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 que comprende, además, al menos de una etapa de fraccionamiento de la gasolina (etapa E) en al menos tres fracciones.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que dicha etapa A consiste básicamente en una alquilación de los compuestos tiofénicos.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4 que comprende, además, al menos una etapa de mezcla (etapa F) de la fracción ligera que se obtiene tras la etapa E y eventualmente de al menos una fracción intermedia resultante de la etapa E con la fracción pesada desulfurada resultante de la etapa B o C.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que la gasolina pesada se desulfura en dos reactores de hidrodesulfuración dispuestos en serie y que comprenden un catalizador de hidrodesulfuración.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el H<sub>2</sub>S se despoja entre los dos reactores de hidrodesulfuración.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que una etapa de tratamiento ácido (etapa B) se intercala entre los reactores de hidrodesulfuración.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que la gasolina pesada desulfurada se despoja por medio de un gas inerte.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 9 en el que al menos una sección reactiva es interna a la sección de fraccionamiento (etapa E) y se selecciona dentro del grupo formado por las siguientes secciones reactivas: tratamiento ácido (etapa B), desulfuración (etapa C), hidrogenación de las diolefinas (etapa D).
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 10 en el que al menos una sección reactiva está acoplada a la sección de fraccionamiento (etapa E) y se selecciona dentro del grupo formado por las siguientes secciones reactivas: tratamiento ácido (etapa B), desulfuración (etapa C), hidrogenación de las diolefinas (etapa D).
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que las etapas B y C se realizan en el mismo reactor.

FIG.1

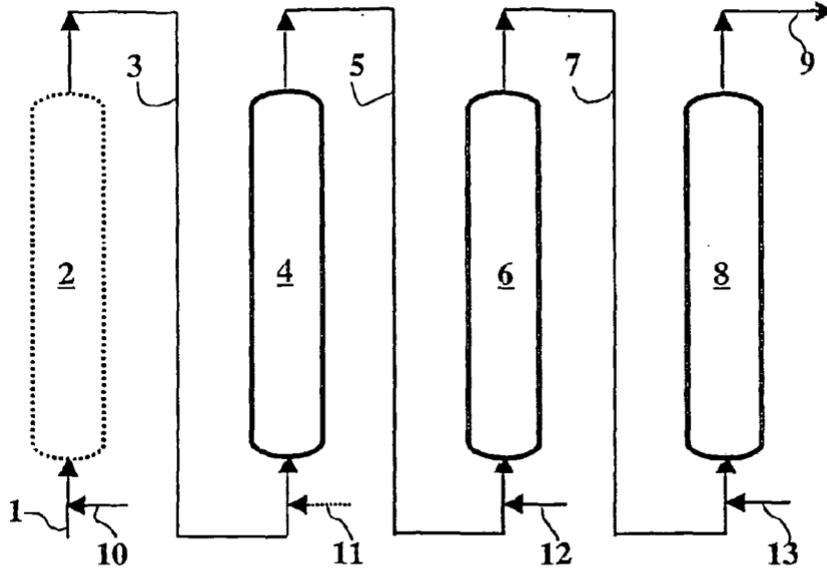


FIG.2

