

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 061**

51 Int. Cl.:
C10G 65/00 (2006.01)
C10G 65/06 (2006.01)
C10G 69/00 (2006.01)
C10G 69/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02702449 .6**
96 Fecha de presentación: **29.01.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1370627**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE GASOLINA DE BAJO CONTENIDO EN AZUFRE.**

30 Prioridad:
12.03.2001 FR 0103358

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.12.2011

73 Titular/es:
**INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
1 & 4 AVENUE DU 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 2 371 061 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 de bajo contenido en azufre

5 La invención se relaciona con un procedimiento de producción de gasolina de bajo contenido en azufre consistente en una hidrogenación, un fraccionamiento, una etapa de transformación de los compuestos azufrados y una desulfuración. Este procedimiento permite valorizar una fracción de gasolina que contiene eventualmente además hidrocarburos de dos, tres o cuatro átomos de carbono, reduciendo el contenido en azufre total de dicha fracción a niveles muy bajos compatibles con las especificaciones actuales o futuras. Esta desulfuración es, por otra parte, efectuada sin disminución sensible del rendimiento en gasolina y minimizando la disminución del octanaje.

Técnica anterior:

15 La producción de gasolinas reformuladas que responden a las nuevas normas medioambientales necesita especialmente que se disminuya ligeramente su concentración en olefinas, pero de manera importante su concentración en aromáticos (sobre todo el benceno) y en azufre. Las gasolinas de craqueo catalítico, que pueden representar de un 30 a un 50% del pool de gasolina, presentan contenidos en olefinas y en azufre elevados. El azufre presente en las gasolinas reformuladas es imputable, en cerca de un 90%, a la gasolina de craqueo catalítico (FCC, «Fluid Catalytic Cracking» o craqueo catalítico en lecho fluidizado). La desulfuración (la hidrodesulfuración) de las gasolinas y principalmente de las gasolinas de FCC es, pues, de una evidente importancia para alcanzar las especificaciones.

20 El hidrotreamiento (hidrodesulfuración) de la carga enviada al craqueo catalítico da lugar a gasolinas que contienen típicamente 100 ppm de azufre. Las unidades de hidrotreamiento de cargas de craqueo catalítico operan, sin embargo, en condiciones severas de temperatura y de presión, lo que supone un consumo importante de hidrógeno y una elevada inversión. Además, se debe desulfurar la totalidad de la carga, lo que conlleva el tratamiento de volúmenes de carga muy importantes.

30 El hidrotreamiento (o hidrodesulfuración) de las gasolinas de craqueo catalítico, cuando se realiza en condiciones clásicas conocidas por el experto en la técnica, permite reducir el contenido en azufre de la fracción. Sin embargo, este procedimiento presenta el inconveniente mayor de conllevar una caída muy importante del octanaje de la fracción, debido a la saturación del conjunto de las olefinas en el curso del hidrotreamiento.

35 Por otra parte, la patente US-A-4.131.537 muestra el interés de fraccionar la gasolina en varias fracciones, preferentemente tres, en función de su punto de ebullición, y de desulfurarlas en condiciones que pueden ser diferentes y en presencia de un catalizador que incluye al menos un metal del grupo VIB y/o del grupo VIII. Se indica en esta patente que se obtiene el mayor beneficio cuando se fracciona la gasolina en tres fracciones y cuando se trata la fracción que presenta puntos de ebullición intermedios en condiciones suaves.

40 La solicitud de patente EP-A-0.755.995 describe un procedimiento de desulfuración de gasolinas de FCC consistente en al menos dos etapas. La primera es una hidrodesulfuración catalítica a una temperatura comprendida entre 200 y 350°C, con un índice de desulfuración comprendido entre el 60 y el 90%, y se efectúa en presencia de una carga que contiene menos de un 0,1% en volumen de sulfuro de hidrógeno (H₂S). La segunda, así como eventualmente las siguientes, es igualmente una etapa de hidrodesulfuración catalítica operada a entre 200 y 300°C y en presencia de una carga que contiene menos de un 0,05% en volumen de H₂S. El índice de desulfuración está comprendido entre el 60 y el 90% en esta etapa. En este procedimiento, la concentración en H₂S debe mantenerse a un nivel muy bajo. En caso de reciclaje del hidrógeno excedente, es, pues, en general necesario eliminar el H₂S, por ejemplo por medio de una etapa de absorción en aminas, tras la segunda etapa y las siguientes, con el fin de que el gas de reciclado contenga menos de un 0,1% en volumen de H₂S. Se prefiere igualmente eliminar el H₂S entre la primera y la segunda etapa con el fin de respetar el contenido máximo en H₂S en la entrada de la segunda etapa (0,05% en volumen). Para las gasolinas cargadas de azufre, es, pues, necesaria tal eliminación teniendo en cuenta el índice de desulfuración superior al 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 cual se separa la gasolina en una pluralidad de fracciones que comprenden al menos una primera fracción rica en compuestos fáciles de desulfurar y una segunda fracción rica en compuestos difíciles de desulfurar. Antes de efectuar esta separación, es necesario determinar previamente la distribución de los compuestos azufrados por medio de análisis. Estos análisis son necesarios para seleccionar el equipo y las condiciones de separación.

60 En esta solicitud, se indica así que una fracción ligera de gasolina de craqueo ve caer su contenido en olefinas y su octanaje de manera importante cuando se desulfura sin ser fraccionada. Por el contrario, el fraccionamiento de dicha fracción ligera en 7 a 20 fracciones, seguido de análisis de los contenidos en azufre y en olefinas de estas fracciones, permite determinar la o las fracciones más ricas en compuestos azufrados, que son a continuación desulfuradas simultáneamente o por separado y mezcladas con las otras fracciones desulfuradas o no. Tal

procedimiento es complejo y debe ser reproducido en cada cambio de la composición de la gasolina que se ha de tratar.

5 En la patente francesa 2.785.908, se muestra el interés de fraccionar la gasolina en una fracción ligera y una fracción pesada y de efectuar después un hidrotratamiento específico de la gasolina ligera sobre un catalizador a base de níquel y un hidrotratamiento de la gasolina pesada sobre un catalizador que contiene al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIb.

10 Se han propuesto igualmente, por ejemplo en la patente US-A-5.290.427, procedimientos de hidrotratamiento de las gasolinas consistentes en fraccionar la gasolina, en introducir luego 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 va acompañada de un craqueo de la gasolina hacia compuestos más ligeros.

15 En estos procedimientos, las gasolinas que se han de tratar presentan, en general, un punto inicial superior a 70°C, y también en este caso es necesario tratar por separado la gasolina ligera (fracción correspondiente a los compuestos de punto de ebullición comprendido entre los C5 hidrocarburos de 5 átomos de carbono y 70°C), por ejemplo por medio de una suavización.

20 La patente US-A-5.318.690 propone un procedimiento consistente en un fraccionamiento de la gasolina y una suavización de la gasolina ligera, mientras que la gasolina pesada es desulfurada, convertida luego sobre una zeolita ZSM-5 y desulfurada de nuevo en condiciones suaves. Esta técnica se basa en una separación de la gasolina bruta para obtener una fracción ligera preferentemente prácticamente desprovista de compuestos azufrados aparte de los mercaptanos. Esto permite tratar dicha fracción únicamente por medio de una suavización que elimina los mercaptanos.

25 Debido a esto, las olefinas, presentes en cantidad relativamente importante en la fracción pesada, se saturan en parte durante el hidrotratamiento. Para compensar la caída del octanaje ligada a la hidrogenación de las olefinas, la patente preconiza un craqueo sobre zeolita ZSM-5, que produce olefinas, pero en detrimento del rendimiento. Además, estas olefinas pueden recombinarse con el H₂S presente en el medio para volver a formar mercaptanos. Es entonces necesario efectuar una suavización o una hidrodesulfuración adicional.

30 La solicitud de patente WO 00/15319 describe un procedimiento que permite realizar simultáneamente el fraccionamiento y el tratamiento de una nafta ligera. En este procedimiento, la fracción ligera contiene mercaptanos, que van generalmente del metilmercaptano a los hexilmercaptanos. Estos compuestos azufrados no se eliminan de la fracción ligera más que en el caso de que la columna de fraccionamiento contenga una sección de hidrodesulfuración en cabeza de columna. En la ausencia de esta sección, no es, pues, 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 en gasolina tras la desulfuración.,

35 La patente EE.UU. 6.083.379 describe un procedimiento de desulfuración y de mejoramiento del octanaje de las gasolinas, consistente en 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 así tratada, la mezcla de las fracciones pesadas obtenidas en las dos etapas de fraccionamiento y la hidrodesulfuración de la mezcla de estas fracciones.

40 La solicitud de patente WO 94/22980 describe un procedimiento de desulfuración de gasolina consistente en un fraccionamiento en dos fracciones, donde la fracción más pesada es desulfurada en un reactor de hidrodesulfuración y luego tratada en presencia de un catalizador ácido que permite compensar la pérdida de octano. La fracción más ligera es igualmente desulfurada por medio de una extracción no hidrogenante de los mercaptanos.

45 La patente EE.UU. 5.968.346 describe un procedimiento de hidroconversión de una carga hidrocarbonada, que permite eliminar impurezas tales como compuestos que contienen heteroátomos. Este procedimiento consiste en 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 un contacto del gas con un líquido. La mezcla de las dos fracciones líquidas procedentes del contacto y del fraccionamiento es a continuación tratada en una segunda etapa de hidroconversión en presencia de un catalizador.

Resumen de la invención:

60 La presente invención se relaciona con un procedimiento de producción de gasolinas de bajo contenido en azufre, que permite valorizar la totalidad de una fracción de gasolina que contiene azufre, preferentemente una fracción de gasolina de craqueo catalítico o de coquización (coking según la terminología anglosajona), o de pirólisis, o también de viscorreducción (visbreaking según la terminología anglosajona), y reducir los contenidos en azufre en dicha

fracción de gasolina a muy bajos niveles, sin disminución sensible del rendimiento en gasolina, minimizando al mismo tiempo la disminución del octanaje debida a la hidrogenación de las olefinas. La carga del procedimiento según la invención puede igualmente incluir eventualmente, además de una fracción de gasolina, una fracción C4' consistente en hidrocarburos de dos, tres o cuatro átomos de carbono.

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

- 10 a) al menos una hidrogenación selectiva de las diolefinas presentes en la gasolina inicial;
- 15 b) al menos una etapa de transformación química de los compuestos azufrados ligeros presentes en la gasolina; preferentemente, esta transformación química está destinada a hacer más pesados dichos compuestos azufrados, es decir, a aumentar su peso molecular, preferentemente esencialmente compuestos azufrados que presentan un punto de ebullición inferior al del tiofeno. Esta etapa puede ser eventualmente realizada simultáneamente a la etapa a sobre toda o parte de la gasolina inicial, en el mismo reactor o un reactor diferente. Puede ser igualmente efectuada por separado sobre toda o parte de la gasolina hidrogenada en la etapa a. Puede finalmente ser realizada simultáneamente a la etapa c de fraccionamiento descrita a continuación. En esta etapa, el tiofeno y los compuestos tiofénicos se transforman poco;
- 20 c) al menos un fraccionamiento de la gasolina obtenida en la etapa a o b en al menos dos fracciones (o cortes), una fracción ligera preferentemente prácticamente desprovista de azufre y que contiene las olefinas más ligeras de la gasolina inicial (gasolina ligera o fracción ligera), una fracción intermedia y una fracción pesada, en la que preferentemente se concentran la mayor parte de los compuestos azufrados inicialmente presentes en la gasolina inicial (gasolina o fracción pesada);
- 25 d) una etapa de transformación de los compuestos azufrados diferente de la etapa b. Se trata preferentemente de una etapa de alquilación o de adsorción de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos, preferentemente los mercaptanos de 1 a 6 átomos de carbono, presentes en al menos una fracción obtenida en la etapa c, preferentemente en la fracción ligera y/o en al menos una fracción intermedia. Los mercaptanos eventualmente presentes, o bien se forman en la etapa a y/o b, o bien están presentes en la gasolina inicial y no se convierten en la etapa a y/o b;
- 30 e) un tratamiento de desulfuración en una etapa de al menos una parte de la fracción pesada, procedente del fraccionamiento en la etapa c o de la etapa d de transformación de los compuestos tiofénicos y eventualmente de los mercaptanos, en presencia de al menos un catalizador de hidrodeshidrosulfuración o de un absorbente;
- 35 g) eventualmente una etapa de mezcla de la fracción ligera procedente de la etapa c o d, y eventualmente de al menos una fracción intermedia procedente de la etapa c o d, con la fracción pesada desulfurada procedente de la etapa f.

40 Preferentemente, se mezcla la totalidad de la gasolina pesada desulfurada procedente de la etapa f con la gasolina ligera procedente de la etapa c o d, sin separación del líquido y del gas contenido en la gasolina pesada tras la desulfuración; eventualmente se puede efectuar una simple extracción mediante un gas inerte para eliminar el H₂S de la gasolina pesada totalmente desulfurada. En ciertos casos específicos, la valorización de la gasolina ligera, de la gasolina pesada desulfurada y eventualmente de al menos una gasolina intermedia se efectúa por separado. Es entonces inútil realizar la etapa g.

45 La carga del procedimiento según la invención es una fracción de gasolina que contiene azufre, preferentemente una fracción de gasolina procedente de una unidad de craqueo catalítico, cuya gama de puntos de ebullición se extiende típicamente desde aproximadamente los puntos de ebullición de los hidrocarburos de 2 ó 3 átomos de carbono (C2 o C3) hasta aproximadamente 250°C, preferentemente desde aproximadamente los puntos de ebullición de los hidrocarburos de 2 ó 3 átomos de carbono (C2 o C3) hasta aproximadamente 220°C, más preferentemente desde aproximadamente los puntos de ebullición de los hidrocarburos de 5 átomos de carbono hasta aproximadamente 220°C. El punto final de la fracción de gasolina depende de la refinería de la que procede y de las restricciones del mercado, pero permanece generalmente en los límites indicados anteriormente.

55 Descripción detallada de la invención:

60 Se describe en la presente invención un procedimiento que permite la obtención de una gasolina preferentemente procedente de una unidad de craqueo catalítico, de coquización o de viscorreducción y que presenta un contenido en azufre limitado, en el cual la gasolina sufre primeramente un tratamiento de hidrogenación selectiva de las diolefinas y luego eventualmente una etapa de transformación de los compuestos azufrados más ligeros de la gasolina, que deberían encontrarse tras el fraccionamiento en la gasolina ligera, de manera que se encuentren esencialmente en la fracción pesada tras la etapa de fraccionamiento del procedimiento según la invención. La gasolina así tratada sufre entonces un fraccionamiento en al menos dos fracciones. Eventualmente, se puede tratar al menos una fracción procedente de la etapa de fraccionamiento, preferentemente la fracción ligera o una fracción

intermedia, en una etapa de transformación de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos. Dicha etapa es preferentemente una etapa de alquilación o de adsorción.

5 La gasolina pesada es tratada en una sección de desulfuración, preferentemente en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración o de un absorbente. No es necesaria ninguna desulfuración de la fracción ligera en el procedimiento según la invención, ya que lo esencial de los compuestos azufrados inicialmente presentes en la gasolina se encuentra en la fracción pesada y eventualmente en la o las fracciones intermedias tras las etapas de hidrogenación, de transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b), de fraccionamiento (etapa c) y de transformación de los compuestos azufrados, especialmente tiofénicos y mercaptanos, especialmente de los mercaptanos residuales no convertidos y/o formados en las etapas a y b (etapa d).

10 Este encadenamiento permite obtener, en resumen, una gasolina desulfurada sin disminución importante del contenido en olefinas o de octanaje, y ello incluso para tasas de desulfuración elevadas, y sin que sea necesario tratar la gasolina ligera por medio de una sección de hidrodesulfuración o de suavización, o recurrir a procedimientos que permitan restaurar el octanaje de la gasolina. Gracias a este procedimiento, se alcanzan tasas de desulfuración importantes, en condiciones operativas razonables que se precisan a continuación.

15 El punto de fraccionamiento de la gasolina está preferentemente limitado con el fin de evitar la presencia de tiofeno en la gasolina ligera. Al formar este último azeótropos con un cierto número de hidrocarburos, no se podrán separar en la gasolina ligera más que las olefinas C5 y una pequeña parte de las olefinas C6, bajo pena de conllevar una fracción demasiado importante de tiofeno en esta fracción. En este caso, es ventajoso añadir al procedimiento según la invención una etapa d de transformación del tiofeno, y más generalmente de los compuestos tiofénicos, por ejemplo por medio de una sección de adsorción o de un reactor de alquilación acoplado a la sección de fraccionamiento o integrado en dicha sección según un modo detallado en lo que sigue de la descripción.

20 Para permitir recuperar una fracción más importante de las olefinas presentes en la gasolina ligera limitando al mismo tiempo el contenido en azufre de esta fracción sin tratamiento adicional, se propone preferentemente tratar la carga en la etapa b y/o d en condiciones y sobre catalizadores que permitan transformar los compuestos azufrados, preferentemente los compuestos azufrados ligeros, en compuestos azufrados de punto de ebullición más elevado, que se encuentran tras la separación eventualmente en al menos una fracción intermedia o en la gasolina pesada. Estas fracciones intermedias y/o pesada pueden ser entonces desulfuradas.

25 El contenido en azufre de las fracciones de gasolina producidas por craqueo catalítico (FCC) depende del contenido en azufre de la carga tratada en el FCC y de la presencia o no de un pretratamiento de la carga del FCC, así como del punto final de la fracción. Generalmente, los contenidos en azufre de la integridad de una fracción de gasolina, especialmente las procedentes del FCC, son superiores a 100 ppm en peso y la mayor parte del tiempo superiores a 500 ppm en peso. Para gasolinas que tienen puntos finales superiores a 200°C, los contenidos en azufre son con frecuencia superiores a 1.000 ppm en peso; pueden incluso en ciertos casos alcanzar valores del orden de 4.000 a 5.000 ppm en peso.

30 El procedimiento según la invención se aplica especialmente cuando se requieren tasas de desulfuración elevadas de la gasolina, es decir, cuando la gasolina desulfurada debe contener a lo sumo un 10% del azufre de la gasolina inicial y eventualmente a lo sumo un 5%, incluso a lo sumo un 2%, del azufre de la gasolina inicial, lo que corresponde a tasas de desulfuración superiores al 90%, incluso superiores al 95 o al 98%.

El procedimiento según la invención comprende al menos las etapas siguientes:

50 a) al menos una etapa efectuada por pase de la carga, constituida preferentemente por el conjunto de la fracción de gasolina, sobre un catalizador que permita hidrogenar selectivamente las diolefinas de la gasolina sin hidrogenar las olefinas;

b) al menos una etapa consistente en pasar toda o parte de la gasolina inicial o de la gasolina hidrogenada en la etapa a, preferentemente el conjunto de la gasolina inicial o hidrogenada en la etapa a, sobre un catalizador que permita transformar al menos en parte los compuestos azufrados ligeros (por ejemplo: etilmercaptano, propilmercaptano), por reacción con todas o parte de las olefinas, en compuestos azufrados más pesados. Esta etapa es preferentemente realizada simultáneamente a la etapa a pasando, por ejemplo, la gasolina inicial sobre un catalizador capaz a la vez de hidrogenar las diolefinas y de transformar los compuestos azufrados ligeros, preferentemente con las olefinas, en compuestos azufrados más pesados, o sobre un catalizador distinto, pero que permita realizar esta transformación en el mismo reactor que la etapa a. Es eventualmente posible observar sobre ciertos tipos de cargas una formación de ciertos mercaptanos como resultado de la etapa a o b; esta formación se debe probablemente a una hidrogenolisis de los disulfuros de peso molecular elevado;

60 c) al menos una etapa destinada a separar la gasolina inicial en una gasolina ligera, una fracción intermedia y una gasolina pesada. Se determina el punto de corte de la gasolina ligera y de la gasolina

pesada con el fin de limitar el contenido en azufre de la gasolina ligera y de permitir su utilización en el pool de gasolina preferentemente sin postratamiento adicional;

d) una etapa de transformación de los compuestos azufrados, preferentemente de alquilación o de adsorción de los compuestos seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y eventualmente los mercaptanos presentes en al menos una fracción obtenida en la etapa c, preferentemente en la fracción ligera y/o en al menos una fracción intermedia;

f) un tratamiento de desulfuración en una etapa de al menos una parte de la fracción pesada resultante del fraccionamiento en la etapa c o de la etapa d de transformación de los compuestos azufrados especialmente tiofénicos, en presencia de al menos un catalizador de hidrodesulfuración o de un absorbente. La gasolina pesada y/o al menos una gasolina intermedia así desulfurada pueden ser entonces eventualmente extraídas (es decir, que se pasa una corriente gaseosa, preferentemente que contiene uno o más gases inertes, a través de esta gasolina), con el fin de eliminar el H₂S eventualmente producido en la desulfuración;

g) eventualmente una etapa de mezcla de la fracción ligera resultante de la etapa c o d con eventualmente al menos una fracción intermedia resultante de la etapa c, d y con la fracción pesada desulfurada resultante de la etapa f. Estas fracciones pueden igualmente ser valorizadas por separado sin ser mezcladas.

Según una variante del procedimiento según la invención, es posible asociar al menos una sección de reacción a la columna de fraccionamiento. Dicha o dichas secciones de reacción operan entonces sobre al menos una fracción recogida en el interior de la columna de fraccionamiento y se reenvía el efluente de la sección de reacción hacia la columna de fraccionamiento. La o las secciones de reacción así acopladas a la columna de fraccionamiento de la etapa c pueden ser seleccionadas dentro del grupo constituido por las secciones de reacción de las etapas siguientes:

- hidrogenación de las diolefinas (etapa a): cuando la etapa b está ausente, o cuando la etapa a es efectuada simultáneamente a la etapa b de transformación de los compuestos azufrados ligeros;
- transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b);
- transformación de los compuestos azufrados tales como el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos (etapa d);
- desulfuración de la fracción pesada (etapa f).

Tales dispositivos que incluyen una columna de fraccionamiento asociados a un reactor externo y utilizables en el procedimiento según la invención han sido, por ejemplo, descritos para aplicaciones en el campo del refinado y de la petroquímica en las patentes EE.UU. 5.1777.283, EE.UU. 5.817.227 y EE.UU. 5.888.355.

Según otras variantes del procedimiento según la invención, es igualmente posible utilizar una columna reactiva en lugar de la columna de fraccionamiento, es decir, situar al menos una de dichas secciones de reacción en la columna de fraccionamiento (sección de reacción interna a la columna), preferentemente en una zona en la que la concentración de reactivo sea máxima. Así, por ejemplo, en el caso de la etapa d de transformación de los compuestos tiofénicos, la sección de reacción se situará preferentemente en una zona que presente la concentración máxima en estos compuestos. Al no necesitar la fracción ligera de la gasolina tratamiento de desulfuración, cuando una sección de desulfuración es interna a la columna de fraccionamiento, dicha sección de reacción no se situará generalmente en cabeza de columna.

Según una variante preferida del procedimiento según la invención, se selecciona la sección de reacción interna a la columna dentro del grupo constituido por las secciones de reacción siguientes: hidrogenación (etapa a), transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b), transformación de los compuestos azufrados tales como el tiofeno, los compuestos tiofénicos y eventualmente los mercaptanos (etapa d) y desulfuración de la fracción pesada (etapa f).

En un modo muy preferido del procedimiento según la invención, la sección de reacción está dispuesta en medio de la columna de fraccionamiento, para tratar los compuestos que presentan puntos de ebullición intermedios, es decir, los compuestos que pueden constituir una fracción intermedia y que se recuperan solos o con la fracción pesada en fondo de columna, como resultado de la etapa de fraccionamiento. La fracción pesada es entonces tratada en un reactor externo asociado o no a la columna de fraccionamiento.

Tales columnas reactivas con conocidas por el experto en la técnica y han sido, por ejemplo, descritas en las patentes o solicitudes de patente EE.UU. 5.368.691, EE.UU. 5.523.062, FR 2.737.131, FR 2.737.132 y EP-A-0.461.855.

Otra variante del procedimiento según la invención consiste a la vez en utilizar una columna reactiva que tiene al menos una sección de reacción y un reactor externo acoplado o no a dicha columna. Tales variantes están, por ejemplo, descritas en la solicitud de patente WO00/15319.

Las variantes antes descritas no son más que ilustraciones de las variantes posibles del procedimiento según la invención.

5 El procedimiento según la invención puede, en efecto, ser llevado a cabo combinando secciones de reacción (etapas a, b, d, o f) o bien asociadas a la columna de fraccionamiento de la etapa c, o bien internas a dicha columna, o bien externas y no acopladas a dicha columna, en el sentido de que el efluente de dicha o dichas secciones de reacción no se recicla hacia la columna de fraccionamiento.

10 Una de las ventajas del procedimiento según la invención reside en el hecho de que no es necesario desulfurar la fracción ligera de la gasolina resultante del fraccionamiento. La transformación de los compuestos azufrados y tiofénicos (etapas b y d) permite, en efecto, disminuir considerablemente el contenido en compuestos azufrados de la fracción ligera y eventualmente de al menos una fracción intermedia, y generalmente recuperar lo esencial de estos compuestos en la fracción pesada, y eventualmente en la o las fracciones intermedias.

15 Las etapas b y d se distinguen entre otros por el hecho de que la conversión de los compuestos tiofénicos es generalmente inferior al 60% en peso, incluso inferior al 40% en peso, en la etapa b, mientras que la conversión o la adsorción de dichos compuestos es generalmente superior al 80% en peso, preferentemente superior al 90% en peso y muy preferiblemente superior al 95% en peso en la etapa d. La etapa b hace en efecto esencialmente que los mercaptanos ligeros se vuelvan más pesados.

20 Esta operación se efectúa manteniendo al mismo tiempo lo esencial de las olefinas en la fracción ligera y eventualmente en al menos una fracción intermedia sin necesidad de desulfuración impulsada. El contenido en compuestos azufrados de la fracción ligera así obtenida es generalmente inferior a 50 ppm, preferentemente inferior a 20 ppm, más preferiblemente inferior a 10 ppm y muy preferiblemente inferior a 5 ppm.

25 Otra ventaja reside en el hecho de que el contenido residual en compuestos azufrados de la gasolina desulfurada por medio del procedimiento según la invención es particularmente bajo y de que el octanaje de la gasolina se mantiene a un nivel elevado.

30 A continuación, se describen con más detalle las etapas del procedimiento según la invención.

- Hidrogenación de las diolefinas (etapa a):

35 La hidrogenación de los dienos es una etapa que permite eliminar, antes de la hidrodesulfuración, la casi totalidad de los dienos presentes en la fracción de gasolina que contiene azufre que se ha de tratar. Se desarrolla preferiblemente en la primera etapa (etapa a) del procedimiento según la invención, generalmente en presencia de un catalizador que contiene al menos un metal del grupo VIII, preferentemente seleccionado dentro del grupo constituido 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, tal como, por ejemplo, alúmina, sílice o un soporte que
40 contiene al menos un 50% de alúmina.

La presión empleada es suficiente para mantener más de un 60%, preferentemente de un 80% y más preferentemente de un 95% en peso de la gasolina que se ha de tratar en fase líquida en el reactor; está más generalmente comprendida entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 5 MPa y es preferentemente superior a
45 1 MPa, más preferentemente comprendida entre 1 y 4 MPa. La velocidad espacial horaria del líquido que se ha de tratar está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 h⁻¹ (volumen de carga por volumen de catalizador y por hora), preferentemente entre 2 y 10 h⁻¹, muy preferentemente entre 3 y 8 h⁻¹. La temperatura está comprendida más generalmente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 250°C y preferentemente entre 80 y 220°C, y más preferentemente entre 100 y 200°C, para asegurar una conversión suficiente de las diolefinas. Muy
50 preferentemente, se limita a 180°C. La razón de hidrógeno a carga expresada en litros está generalmente comprendida entre 1 y 50 litros por litro, preferentemente entre 3 y 30 litros por litro, más preferentemente entre 8 y 25 litros por litro.

55 La elección de las condiciones operativas es particularmente importante. Se operará más generalmente bajo presión y en presencia de una cantidad de hidrógeno en pequeño exceso con respecto al valor estequiométrico necesario para hidrogenar las diolefinas. El hidrógeno y la carga que se ha de tratar son inyectados en corrientes ascendentes o descendentes en un reactor que tiene preferentemente un lecho fijo de catalizador.

60 Se puede asociar otro metal al metal principal para formar un catalizador bimetálico, tal como, por ejemplo, el molibdeno o el tungsteno. La utilización de tales fórmulas catalíticas ha sido, por ejemplo, reivindicada en la patente FR 2.764.299. La gasolina de craqueo catalítico puede contener hasta varios % en peso de diolefinas. Tras la hidrogenación, el contenido en diolefinas se reduce generalmente a menos de 3.000 ppm, incluso menos de 2.500 ppm y más preferentemente menos de 1.500 ppm. En ciertos casos, se pueden obtener menos de 500 ppm. El contenido en dienos tras la hidrogenación selectiva puede reducirse incluso, si es necesario, a menos de 250 ppm.

Según una realización particular del procedimiento según la invención, la etapa de hidrogenación de los dienos se desarrolla en un reactor catalítico de hidrogenación que tiene una zona de reacción catalítica atravesada por la totalidad de la carga y la cantidad de hidrógeno necesaria para efectuar las reacciones deseadas.

5 - Transformación de los compuestos ligeros del azufre (etapa b):

Esta etapa consiste en transformar los compuestos ligeros del azufre, es decir, los compuestos que como resultado de la etapa b de separación se encontrarían en la gasolina ligera, en compuestos azufrados más pesados llevados en la gasolina pesada. Preferentemente, los compuestos ligeros transformados presentan un punto de ebullición inferior al del tiofeno. Esta transformación se efectúa preferiblemente sobre un catalizador que tiene al menos un elemento del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación periódica), o que tiene una resina. La elección del catalizador es especialmente realizada para promover la reacción entre los mercaptanos ligeros y las olefinas, que da lugar a mercaptanos más pesados.

Esta etapa puede ser eventualmente realizada al mismo tiempo que la etapa a. Por ejemplo, puede ser particularmente ventajoso operar, durante la hidrogenación de las diolefinas, en condiciones tales que se transforme al menos una parte de los compuestos en forma de mercaptano. Así, se obtiene una cierta reducción del contenido en mercaptanos. Para hacerlo, se puede utilizar el procedimiento de hidrogenación de los dienos descrito en la solicitud de patente EP-A-0.832.958, que utiliza ventajosamente un catalizador a base de paladio, o el descrito en la patente FR 2.720.754.

Otra posibilidad es utilizar un catalizador a base de níquel idéntico o diferente del catalizador de la etapa a, tal como, por ejemplo, el catalizador preconizado en el procedimiento de la patente US-A-3.691.066, que permite transformar los mercaptanos (butilmercaptano) en compuestos azufrados más pesados (sulfuros).

Otra posibilidad para realizar esta etapa consiste en hidrogenar al menos en parte el tiofeno en tiofeno cuyo punto de ebullición es superior al del tiofeno (punto de ebullición 121°C). Esta etapa puede ser realizada sobre un catalizador a base de níquel, de platino o de paladio. En este caso, las temperaturas están generalmente comprendidas entre 100 y 300°C y preferentemente entre 150 y 250°C. La razón H₂/carga es ajustada a entre 1 y 20 litros por litro, preferentemente a entre 3 y 15 litros por litro, para favorecer si es posible en demasía la hidrogenación deseada de los compuestos tiofénicos y minimizar la hidrogenación de las olefinas presentes en la carga. La velocidad espacial está generalmente comprendida entre 1 y 10 h⁻¹, preferentemente entre 2 y 4 h⁻¹, y la presión está comprendida entre 0,5 y 5 MPa, preferentemente entre 1 y 3 MPa.

35 - Separación de la gasolina en al menos dos fracciones (etapa c):

Según una primera variante del procedimiento según la invención, la gasolina es fraccionada en dos fracciones:

- 40 - una fracción ligera que tiene un contenido en azufre residual limitado, preferentemente inferior a aproximadamente 200 ppm, más preferiblemente inferior a 100 ppm, muy preferiblemente inferior a aproximadamente 20 ppm, y que permite utilizar esta fracción sin efectuar otro tratamiento destinado a disminuir su contenido en azufre, salvo eventualmente la etapa d de tratamiento del tiofeno y/o de los compuestos tiofénicos;
- 45 - una fracción intermedia;
- una fracción pesada en la cual se concentra preferentemente la mayor parte del azufre inicialmente presente en la carga.

Esta separación es realizada preferentemente 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 pequeña fracción del azufre y una fracción pesada que contiene preferentemente la mayor parte del azufre inicialmente presente en la gasolina inicial.

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

La gasolina ligera obtenida como resultado de la separación contiene generalmente al menos el conjunto de las olefinas C5, preferentemente los compuestos C5, y al menos un 20% de las olefinas C6. Generalmente, esta fracción ligera presenta un bajo contenido en azufre, es decir, que no es, en general, necesario tratar la fracción ligera antes de utilizarla como carburante.

La gasolina es preferentemente fraccionada en primer lugar en al menos dos fracciones que presentan las

propiedades siguientes:

- 5 - una fracción llamada ligera (fracción L) cuyos puntos de ebullición son preferentemente inferiores a aproximadamente 60°C. Se da esta temperatura a título indicativo; se trata, de hecho, de la temperatura máxima para la cual el contenido en tiofeno es inferior a 5 ppm;
- al menos una fracción llamada pesada (fracción H1) cuyos puntos de ebullición son (a título indicativo) superiores a aproximadamente 60°C.

10 La fracción ligera L es preferentemente inyectada en un matraz de separación gas/líquido con el fin de separar el hidrógeno no consumido y el H₂S formado en la etapa a y/o b de las olefinas que poseen generalmente de 5 a 7 átomos de carbono.

15 La fracción llamada pesada H1, es decir, la fracción cuyas temperaturas son superiores a aproximadamente 60°C, es entonces enviada a una columna de destilación o cualquier otro procedimiento de separación capaz de separar esta fracción en al menos dos fracciones:

- 20 - una fracción intermedia I2 cuyos puntos de ebullición a modo de ejemplo son como mínimo de 60°C y como máximo de aproximadamente 120°C, incluso de aproximadamente 160°C. Esta fracción puede ser tratada en la etapa d del procedimiento según la invención;
- una fracción más pesada H2 cuyos puntos de ebullición son generalmente superiores a aproximadamente 160°C o a aproximadamente 120°C.

25 La fracción pesada H2 cuyas temperaturas de ebullición son generalmente superiores a aproximadamente 160°C o a aproximadamente 120°C es enviada a la etapa f) de desulfuración.

En otra versión del procedimiento según la invención, es igualmente posible fraccionar directamente la gasolina en al menos tres fracciones, una fracción ligera (L), al menos una fracción intermedia (I2) y al menos una fracción pesada (H2) que presentan las propiedades descritas anteriormente.

30 La fracción intermedia I2 cuyos puntos de ebullición están comprendidos a modo de ejemplo entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 120°C o aproximadamente 160°C puede ser enviada a una unidad de transformación de los compuestos azufrados según la etapa d.

35 Después de la etapa d, se pueden fraccionar de nuevo las fracciones I2 en una fracción intermedia I3 y una fracción pesada H3, especialmente cuando la etapa d es una etapa de alquilación de los compuestos tiofénicos. La fracción H3 así obtenida puede ser eventualmente mezclada con la fracción H2, preferentemente antes de la desulfuración.

40 - Transformación de los compuestos azufrados, especialmente de los compuestos tiofénicos, por alquilación (etapa d):

La etapa d es una etapa de transformación de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos presentes en la fracción ligera y/o en al menos una fracción intermedia.

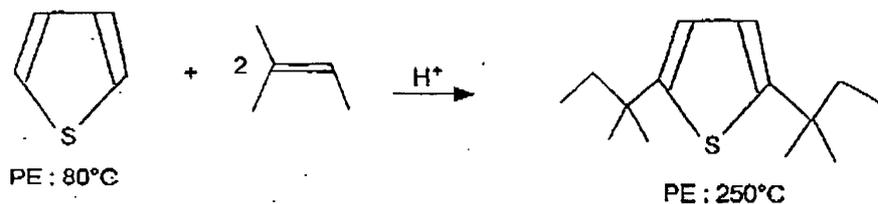
45 Esta etapa consiste en hacer pasar la fracción ligera y/o eventualmente al menos una fracción intermedia procedente del fraccionamiento (etapa c) sobre un catalizador que presenta una función ácida que permite realizar la adición de los compuestos azufrados en forma de mercaptanos sobre las olefinas y la reacción de alquilación del tiofeno y de los derivados tiofénicos por estas mismas olefinas. Se ajustan las condiciones operativas para realizar la transformación deseada con tasas de conversión del tiofeno y/o de los tiofénicos y/o de los mercaptanos ligeros, preferentemente de los mercaptanos de 1 a 6 átomos de carbono, superiores al 80% en peso, preferentemente superiores al 90% en peso, muy preferiblemente superiores al 95% en peso. También se pueden adsorber o convertir eventualmente otros compuestos, tales como COS o CS₂.

55 Para minimizar la actividad oligomerizante del catalizador ácido utilizado, se puede añadir a la gasolina un compuesto conocido por inhibir la actividad oligomerizante de los catalizadores ácidos, tales como los alcoholes, los éteres o el agua.

60 Esta transformación puede ser, por ejemplo, llevada a cabo según los procedimientos y utilizando los esquemas descritos en las solicitudes de patente francesas n° 00/08113 y n° 00/10233 para las etapas a a d del procedimiento según la invención, o combinando las etapas a a c del procedimiento según la invención y tales como se han descrito anteriormente con la etapa d detallada como sigue.

En el procedimiento según la invención, la fracción ligera o la fracción intermedia obtenida en la etapa c son tratadas en una sección que permite transformar por alquilación los compuestos seleccionados dentro del grupo constituido

por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos. Los compuestos tiofénicos contenidos en la fracción de 60°C-160°C reaccionarán con tasas de conversión superiores al 80% en peso, preferentemente superiores al 90% en peso, con las olefinas para formar alquiltiofenos según la reacción siguiente para el tiofeno:



5

También se puede eliminar una parte o la totalidad del benceno por alquilación con las olefinas. Estos compuestos de pesos moleculares más elevados se caracterizan sobre todo por temperaturas de ebullición más elevadas que las que tenían antes de la alquilación. Así, la temperatura teórica de ebullición, que es de 80°C, se halla desplazada hacia 250°C para los alquiltiofenos y esta reacción da lugar, por lo tanto, generalmente a una gasolina más pesada, especialmente en caso de que la fracción de gasolina y/o la gasolina de partida sean ligeras.

10

Esta etapa de alquilación es efectuada en presencia de catalizador ácido. Este catalizador puede ser indistintamente una resina, una zeolita, una arcilla, cualquier sílice funcionalizada o cualquier silicoaluminato que presenten una acidez, o cualquier soporte injertado con grupos funcionales ácidos. La razón del volumen de carga inyectado con respecto al volumen de catalizador está comprendida entre 0,1 y 10 título/litro/hora, y preferentemente entre 0,5 y 4 título/litro/hora. Más concretamente, esta etapa de alquilación es efectuada en presencia de al menos un catalizador ácido seleccionado dentro del grupo constituido por los silicoaluminatos, los titanosilicatos, los mixtos de alúmina y titanio, las arcillas, las resinas y los óxidos mixtos obtenidos por injertación de al menos un compuesto organometálico organosoluble o acuoso (seleccionado dentro del grupo constituido por los alquil- y/o los alcoxi-metales de al menos un elemento, tal como titanio, zirconio, silicio, germanio, estaño, tántalo, niobio...) sobre al menos un óxido, tal como la alúmina (formas gamma, delta o eta, solas o en mezcla), la sílice, las sílices-alúminas, las sílices titanio, las sílices zirconia o cualquier otro sólido que presente una acidez cualquiera. Un modo particular de la invención puede consistir en utilizar una mezcla física de al menos dos de los catalizadores anteriores en proporciones que varían de 95/5 a 5/95, preferiblemente de 85/15 a 15/85 y muy preferiblemente de 70/30 a 30/70.

15

20

25

30

La temperatura para esta etapa está generalmente comprendida entre 10 y 350°C según el tipo de catalizador o la fuerza de la acidez. Así, para una resina ácida de tipo intercambiadora de iones, la temperatura está comprendida entre 50 y 150°C preferentemente entre 50 y 120°C.

La razón molar de olefina a compuestos tiofénicos está comprendida entre 0,1 y 1.000 mol/mol, preferentemente entre 0,5 y 500 mol/mol.

35

La presión operativa de esta etapa está generalmente comprendida entre 0,1 y 3 MPa, y preferentemente tal que la carga se encuentre en forma líquida en las condiciones de temperatura y de presión, o sea, a una presión superior a 0,5 MPa.

40

El efluente resultante de la etapa d de transformación de los compuestos azufrados, preferentemente de alquilación o de adsorción, puede eventualmente ser mezclado al menos en parte con una fracción pesada resultante del fraccionamiento en la etapa c.

45

El efluente resultante de la etapa d de transformación de los compuestos azufrados puede también ser eventualmente enviado a una nueva unidad de fraccionamiento para separarlo en dos fracciones, una fracción intermedia no tratada o eventualmente desulfurada sin ser mezclada y una fracción pesada, que es preferentemente mezclada con la fracción pesada resultante de la etapa d antes de ser desulfurada en la etapa f,

Por ejemplo, el efluente D1 resultante de una alquilación puede separarse en:

50

- una fracción de 60°C-180°C o 60°C-100°C (fracción D2) desprovista de todo compuesto tiofénico que se recoge y
- una fracción cuyas temperaturas de ebullición son superiores a 180°C o 100°C (fracción D3).

55

La etapa d puede eventualmente ser ventajosamente realizada sobre la fracción ligera resultante de la etapa c. En efecto, la alquilación de los mercaptanos ligeros presentes en esta fracción facilita entonces la eliminación deseada de los compuestos azufrados, pero permite igualmente disminuir la tensión de vapor (índice RVP o Reid Vapor Pressure según la terminología anglosajona) de la gasolina final desulfurada.

La totalidad del efluente D1 resultante de dicha unidad de alquilación (etapa d) o la fracción D3 resultante del fraccionamiento tras la alquilación pueden ser preferentemente mezclados al menos en parte con una fracción pesada (por ejemplo la fracción H2) y enviados a la sección de desulfuración de la etapa f.

5 - Desulfuración de la fracción pesada (etapa f):

Esta etapa puede, por ejemplo, ser una etapa de hidrodesulfuración realizada por pase de la gasolina pesada, en presencia de hidrógeno, sobre un catalizador que tiene 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 aproximadamente 210°C y aproximadamente 350°C, preferentemente entre 220°C y 320°C, bajo una presión generalmente comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4 MPa, preferentemente entre 1,5 y 3 MPa. La velocidad espacial del líquido está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 h⁻¹ (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora), preferentemente entre 1 y 10 h⁻¹, muy preferiblemente entre 3 y 8 h⁻¹. La razón H₂/HC está comprendida entre 100 y 600 litros por litro y preferiblemente entre 300 y 600 litros por litro.

El contenido en metal del grupo VIII expresado en óxido está generalmente comprendido entre el 0,5 y el 15% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 10% en peso. El contenido en metal del grupo VIb está generalmente comprendido entre el 1,5 y el 60% en peso, preferiblemente entre el 3 y el 50% en peso.

El elemento del grupo VIII, cuando está presente, es preferentemente el cobalto, y el elemento del grupo VIb, cuando está presente, es generalmente el molibdeno o el tungsteno. Se prefieren combinaciones tales como cobalto-molibdeno. El soporte del catalizador es habitualmente un sólido poroso, tal como, por ejemplo, una alúmina, una sílice-alúmina u otros sólidos porosos, tales como, por ejemplo, magnesia, sílice u óxido de titanio, solos o en mezcla con alúmina o sílice-alúmina. Para minimizar la hidrogenación de las olefinas presentes en la gasolina pesada, es ventajoso utilizar preferiblemente un catalizador en el cual la densidad de molibdeno, expresada en % en peso de MoO₃ por unidad de superficie, sea superior a 0,07 y preferentemente superior a 0,10. El catalizador según la invención presenta preferentemente una superficie específica inferior a 190 m²/g, más preferiblemente inferior a 180 m²/g y muy preferiblemente inferior a 150 m²/g.

Después de la introducción del o de los elementos y eventualmente de la conformación del catalizador (cuando se realiza esta etapa sobre una mezcla que contiene ya los elementos de base), el catalizador es en una primera etapa activado. Esta activación puede corresponder, o bien a una oxidación y luego a una reducción, o bien a una reducción directa, o bien únicamente a una calcinación. La etapa de calcinación es generalmente realizada a temperaturas que van de aproximadamente 100 a aproximadamente 600°C y preferentemente comprendidas entre 200 y 450°C, bajo un caudal de aire. La etapa de reducción es realizada en condiciones que permitan convertir al menos una parte de las formas oxidadas del metal de base en metal. En general, consiste en tratar el catalizador bajo un flujo de hidrógeno a una temperatura preferentemente al menos igual a 300°C. La reducción puede ser también realizada en parte por medio de reductores químicos.

El catalizador es preferentemente utilizado al menos en parte en su forma sulfurada. La introducción del azufre puede intervenir antes o después de cualquier etapa de activación, es decir, de calcinación o de reducción. Preferentemente, ninguna etapa de oxidación del catalizador es realizada cuando se ha introducido el azufre o un compuesto azufrado sobre el catalizador. Se puede introducir el azufre o un compuesto azufrado *ex situ*, es decir, fuera del reactor en el que se realiza el procedimiento según la invención, o *in situ*, es decir, en el reactor utilizado para el procedimiento según la invención. En este último caso, el catalizador es preferentemente reducido en las condiciones antes descritas y luego sulfurado por pase de una carga que contiene al menos un compuesto azufrado, que una vez descompuesto da lugar a la fijación de azufre sobre el catalizador. Esta carga puede ser gaseosa o líquida, por ejemplo hidrógeno que contenga H₂S o un líquido que contenga al menos un compuesto azufrado.

Preferiblemente, el compuesto azufrado es añadido sobre el catalizador *ex situ*. Por ejemplo, tras la etapa de calcinación, se puede introducir un compuesto azufrado sobre el catalizador en presencia eventualmente de otro compuesto. El catalizador es entonces secado y luego transferido al reactor que sirve para realizar el procedimiento según la invención. En este reactor, se trata entonces el catalizador bajo hidrógeno con el fin de transformar al menos una parte del metal principal en sulfuro. Un procedimiento particularmente conveniente para la invención es el descrito en las patentes FR-B-2.708.596 y FR-B-2.708.597.

La desulfuración de la gasolina pesada puede ser igualmente realizada por medio de un absorbente que tiene una masa absorbente, por ejemplo a base de óxido de zinc. Dicha desulfuración puede ser también realizada por medio de una combinación entre una sección de hidrodesulfuración y un absorbente; preferentemente situado después de la sección de hidrodesulfuración.

Por lo que se refiere a la gasolina pesada, la sección de desulfuración no contiene preferentemente más que un solo absorbente y/o un solo reactor. Dicho reactor no contiene más que un solo tipo (en términos de formulación química)

de catalizador de hidrodesulfuración, eventualmente dispuesto en varios lechos separados. Preferentemente, dicho catalizador es a base de cobalto; preferiblemente, se trata de un catalizador que contiene cobalto y molibdeno o tungsteno. Preferentemente, el catalizador empleado en esta sección es sulfurado.

5 Por el contrario, la sección opcional de tratamiento de al menos una fracción intermedia puede comprender varios reactores eventualmente asociados a uno o más absorbentes. Dicha sección puede comprender dos reactores en serie, eventualmente con una separación del gas que contiene H₂S y del líquido entre los dos reactores. Es igualmente posible emplear dos catalizadores diferentes dispuestos en al menos dos lechos en el interior de dichos reactores, eventualmente con una adición intermedia de hidrógeno (también llamada quench según la terminología anglosajona). Por ejemplo, es posible utilizar un catalizador que contenga cobalto y molibdeno o tungsteno asociado a un catalizador que contenga níquel. Preferentemente, dichos catalizadores son sulfurados.

15 La figura 1 ilustra ciertas variantes preferidas del procedimiento según la invención. En todas estas variantes, la carga es admitida por el conducto 1 y mezclada con hidrógeno que llega por el conducto 2. Se introduce la mezcla 3 en el reactor 4 que contiene un catalizador de hidrogenación selectiva de las diolefinas (etapa a). Se introduce el efluente procedente de este reactor en un reactor 7, eventualmente tras adición de hidrógeno por el conducto 6. El reactor 7 contiene un catalizador que permite hacer más pesados los compuestos azufrados ligeros, tales como los mercaptanos ligeros, por reacción con las olefinas (etapa b). Se introduce el efluente 8 procedente del reactor 7 en una columna de fraccionamiento (9) que permite realizar una separación de la gasolina en al menos 2 fracciones: una fracción ligera 10 que no es tratada y un fracción pesada 13 que es desulfurada en un reactor 20 que contiene un catalizador de hidrodesulfuración, tras mezcla con hidrógeno llevado por el conducto 19. La fracción pesada desulfurada 21 es mezclada con la fracción ligera 10 para obtener la gasolina desulfurada 22.

25 Según otra variante descrita mediante la figura 1, la columna de fraccionamiento 9 permite realizar una separación del efluente 8 del reactor 7 en 4 fracciones: una fracción ligera 10 no tratada, una primera fracción intermedia 11 introducida en un reactor de alquilación 14 que permite realizar la alquilación del tiofeno, de los compuestos tiofénicos y eventualmente de los mercaptanos y cuyo efluente es reenviado a la columna de fraccionamiento 9 por la conducción 15, una segunda fracción intermedia 12 tratada en presencia de hidrógeno llevado por la conducción 16 en un reactor que contiene un catalizador de hidrodesulfuración, y una fracción pesada 13 que es igualmente desulfurada en presencia de hidrógeno llevado por la conducción 19 en un reactor 20 que contiene un catalizador de hidrodesulfuración. La fracción pesada desulfurada 21 y la fracción intermedia desulfurada 18 son mezcladas con la fracción ligera 10 para obtener la gasolina desulfurada 22.

35 En resumen, según una variante, el procedimiento según la invención es un procedimiento de producción de gasolina de bajo contenido en azufre que comprende al menos las etapas siguientes: al menos una hidrogenación selectiva de las diolefinas presentes en la gasolina inicial (etapa a), al menos una etapa de transformación de los compuestos azufrados ligeros presentes en la gasolina (etapa b), al menos un fraccionamiento (etapa c) de la gasolina obtenida en la etapa a o b en al menos una fracción ligera, una fracción intermedia y una fracción pesada, una etapa (etapa d) de transformación de los compuestos tiofénicos y los mercaptanos presentes en al menos una fracción obtenida en la etapa c, y un tratamiento de desulfuración en una etapa (etapa f) de al menos una parte de la fracción pesada resultante del fraccionamiento en la etapa c.

45 Según una variante preferida del procedimiento según la invención, las etapas a y b son realizadas simultáneamente en el mismo reactor.

Preferentemente, las etapas b y/o d permiten aumentar el peso molecular de los compuestos azufrados, con el fin de separarlos mayoritariamente en la fracción pesada de la etapa c.

50 Preferentemente, la gasolina pesada es desulfurada en la etapa f en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración o de un absorbente, y más preferiblemente la gasolina pesada desulfurada en la etapa f es extraída por medio de un gas inerte.

55 El procedimiento según la invención puede incluir además una etapa g de mezcla de la fracción ligera resultante de la etapa c o d y eventualmente de al menos una fracción intermedia resultante de la etapa c o d con la fracción pesada desulfurada resultante de la etapa f.

60 Según una variante preferida, el procedimiento según la invención incluye al menos una sección de reacción interna a la columna y seleccionada dentro del grupo constituido por las secciones de reacción siguientes: hidrogenación (etapa a), transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b), transformación de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos (etapa d), y desulfuración de la fracción pesada (etapa f).

Según otra variante preferida, se acopla al menos una sección de reacción del procedimiento según la invención a la columna y se selecciona dentro del grupo constituido por las secciones de reacción siguientes: hidrogenación (etapa

a), transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b), transformación de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos (etapa d), y desulfuración de la fracción pesada (etapa f).

5 El efluente resultante de la etapa d de transformación de los compuestos azufrados puede ser eventualmente mezclado al menos en parte con una fracción pesada resultante del fraccionamiento en la etapa c. Dicho efluente puede igualmente ser enviado a una nueva unidad de fraccionamiento para separarlo en dos fracciones, una fracción intermedia no tratada o eventualmente desulfurada sin mezclarla, y una fracción pesada que se mezcla preferentemente con la fracción pesada resultante de la etapa c antes de desulfurarla en la etapa f.

10

Los ejemplos siguientes ilustran la invención:

Ejemplo 1 (comparativo):

15 Se separa una gasolina de craqueo catalítico cuyas características se presentan en la tabla 1 en dos fracciones (etapa c), una fracción ligera cuyo punto de corte corresponde a una temperatura de 63°C y una fracción pesada. La fracción ligera representa un 25% en peso de la gasolina de partida y agrupa un 88% de los compuestos olefinicos de 5 átomos de carbono que estaban presentes en la gasolina de partida y un 23% de las olefinas de 6 átomos de carbono.

20

Las características de la columna de separación son las siguientes: 30 bandejas teóricas, presión en el matraz de reflujo = 5 MPa, temperatura de la alimentación 100°C.

En la tabla 1 se presentan las características de la fracción ligera y de la fracción pesada.

25

	Gasolina de craqueo catalítico		
		Fracción ligera	Fracción pesada
	Gasolina total	PI-63	63-220°C
Índ. refracción a 20°C	1,43	1,38	1,45
Masa volúmica 15/4	0,76	0,67	0,79
IBr (g/100 g)	78	166	48
MAV (mg/g)	6,4	5,2	6,8
Nitrógeno total (mg/l)	40	2,7	50
RON	93,0	95,8	92,0
MON	80,3	84,1	78,9
Azufre no mercaptano (mg/kg)	1.509	37	2.000
Mercaptanos (mg/kg)	58	158	24
Azufre total (mg/kg)	1.567	195	2.024

Como resultado de esta separación, la fracción ligera presenta un contenido en azufre, en mercaptano y en diolefina tal que ya no es necesario realizar un tratamiento adicional de esta fracción antes de utilizarla.

30 La fracción pesada es sometida a una hidrodesulfuración sobre un catalizador en reactor tubular isoterma. Se obtiene el catalizador por impregnación «sin exceso de solución» de una alúmina de transición, que se presenta en forma de bolas, con una superficie específica de 130 m²/g y con un volumen poroso de 0,9 ml/g, mediante una solución acuosa que contiene molibdeno y cobalto en forma de heptamolibdato de amonio y de nitrato de cobalto. Se seca entonces el catalizador y se calcina bajo aire a 500°C. El contenido en cobalto y en molibdeno de esta muestra de catalizador A es del 3% de CoO y del 14% de MoO₃. Se sulfura previamente el catalizador por tratamiento durante 4 horas bajo una presión de 3,4 MPa a 350°C por contacto con una carga que contiene un 2% en peso de S en forma de sulfuro de dimetilo diluido en n-heptano.

35

Las condiciones operativas de desulfuración son las siguientes: VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 l/l, P=2 MPa. La temperatura de la zona de reacción es de 280°C. En la tabla 2 se presentan las características de los efluentes obtenidos.

40

Tabla 2: Características de la gasolina pesada tras la hidrodesulfuración

	Gasolina pesada	Gasolina pesada desulfurada
S total ppm	2.024	182
S RSH ppm	24	80
IBr g Br/100 g	48	33
RON	92,0	86,5
MON	78,9	75,8
H ₂ S % en vol.		0,2

- 5 La gasolina pesada desulfurada es entonces mezclada con la gasolina ligera cuya composición se da en la tabla 1. La gasolina así constituida contiene 185 ppm de azufre, de las cuales 100 ppm son de mercaptanos. Tal gasolina necesitará, pues, un tratamiento adicional antes de su utilización.

Ejemplo 2:

- 10 Se somete la gasolina cuyas características se describen en el ejemplo 1 a un tratamiento de hidrogenación de las diolefinas (etapa a) en condiciones tales que los compuestos ligeros azufrados presentes en la carga se conviertan en parte en compuestos más pesados (etapa b efectuada simultáneamente a la etapa a).

- 15 Este tratamiento es realizado en reactor continuo que funciona en corriente ascendente. El catalizador es un catalizador HR945 comercializado por la sociedad Procatalyse. La reacción es llevada a cabo a 160°C bajo una presión total de 13 bares, con una velocidad espacial de 6 h⁻¹. La razón H₂/carga, expresada en litros de hidrógeno por litro de carga, es de 10.

- 20 Las características del efluente tras la hidrogenación de las diolefinas y la conversión de los compuestos ligeros presentes en la gasolina son presentadas en la tabla 3.

	Gasolina de craqueo catalítico	
	Gasolina total	Gasolina tras el tratamiento
Índ. refracción a 20°C	1,44	1,43
Masa volúmica 15/4	0,78	0,77
IBr (g/100 g)	78	75,5
MAV (mg/g)	6,4	0,2
Nitrógeno total (mg/l)	40	40
RON	93,0	92,2
MON	80,3	79,9
Azufre no mercaptano (mg/kg)	1.509	1.561
Mercaptanos (mg/kg)	58	6
Azufre total (mg/kg)	1.567	1.567

Como resultado de este tratamiento, la gasolina se separa en dos fracciones (etapa c) en las condiciones descritas en el ejemplo 1. En la tabla 4 se precisan las características de las dos fracciones obtenidas.

25

Tabla 4: Características de las fracciones ligera y pesada tras el fraccionamiento (etapa c)

	Gasolina de craqueo catalítico		
		Fracción ligera	Fracción pesada
	Gasolina total	PI-63	63-220°C
Índ. refracción a 20°C	1,44	1,38	1,45
Masa volúmica 15/4	0,78	0,67	0,79
IBr (g/100 g)	75,5	158	48
MAV (mg/g)	0,2	0,0	0,3
Nitrógeno total (mg/l)	40	2,7	50
RON	92,2	92,8	92,0
MON	79,9	82,9	78,9
Azufre no mercaptano (mg/kg)	1.561	31	2.071
Mercaptanos (mg/kg)	6	2	7
Azufre total (mg/kg)	1.567	33	2.078

5 Como resultado de esta separación, la fracción ligera tiene un contenido en azufre, en mercaptano y en diolefina tal que ya no es necesario realizar un tratamiento adicional de esta fracción antes de utilizarla.

10 La fracción pesada es sometida a una hidrodesulfuración sobre el catalizador A del ejemplo 1 en reactor tubular isoterma. El catalizador es previamente sulfurado por tratamiento durante 4 horas bajo una presión de 3,4 MPa a 350°C por contacto con una carga que contiene un 2% en peso de S en forma de sulfuro de dimetilo diluido en n-heptano.

15 Las condiciones operativas de desulfuración son las siguientes: VVH=4 h⁻¹, H₂/HC=300 l/l, P=2 MPa. La temperatura de la zona de reacción es de 280°C. En la tabla 5 se presentan las características de los efluentes obtenidos.

Tabla 5: Características de la gasolina pesada tras la hidrodesulfuración

	Gasolina pesada	Gasolina pesada desulfurada
S total ppm	2.078	185
S RSH ppm	7	90
IBr g Br/100 g	48	33
RON	92,0	86,5
MON	78,9	75,8
H ₂ S % en vol.		0,2

20 Se mezcla entonces la gasolina pesada desulfurada con la gasolina ligera no tratada cuya composición se da en la tabla 4. La gasolina desulfurada así constituida contiene 147 ppm de azufre, de las cuales 68 ppm son de mercaptanos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de gasolina de bajo contenido en azufre que comprende al menos las etapas siguientes:
- al menos una hidrogenación selectiva de las diolefinas presentes en la gasolina inicial (etapa a);
 - al menos una etapa de transformación de los compuestos azufrados ligeros presentes en la gasolina (etapa b) destinada a aumentar el peso molecular de los compuestos azufrados, efectuándose dicha transformación sobre un catalizador que tiene al menos un elemento del grupo VIII;
 - 10 - al menos un fraccionamiento (etapa c) de la gasolina obtenida en la etapa b en al menos una fracción ligera, al menos una fracción intermedia y una fracción pesada;
 - una etapa (etapa d) de transformación de los compuestos azufrados consistente en hacer pasar al menos una fracción intermedia resultante del fraccionamiento (etapa c) sobre un catalizador que presenta una función ácida que permite realizar la adición de los compuestos azufrados en forma de mercaptanos
 - 15 sobre las olefinas y la reacción de alquilación del tiofeno y de los derivados tiofénicos por estas mismas olefinas;
 - un tratamiento de desulfuración en una etapa (etapa f) de al menos una parte de la fracción pesada resultante del fraccionamiento en la etapa c;
- 20 y donde el efluente procedente de la etapa d de transformación de los compuestos azufrados es enviado a una nueva unidad de fraccionamiento para separarlo en dos fracciones, una fracción intermedia no tratada y una fracción pesada que se mezcla con la fracción pesada resultante de la etapa c antes de ser desulfurada en la etapa f.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la fracción ligera es tratada en una etapa de transformación de los compuestos azufrados según la etapa d.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual las etapas a y b son realizadas simultáneamente en el mismo reactor.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la etapa b permite aumentar el peso molecular de dichos compuestos azufrados.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la gasolina pesada es desulfurada en la etapa f en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración o de un absorbente.
- 35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la gasolina pesada desulfurada en la etapa f es extraída por medio de un gas inerte.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye además una etapa g de mezcla de la fracción ligera resultante de la etapa c o d y eventualmente de al menos una fracción intermedia resultante de la etapa c o d con la fracción pesada desulfurada resultante de la etapa f.
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual al menos una sección de reacción es interna a la columna y se selecciona dentro del grupo constituido por las secciones de reacción siguientes: hidrogenación (etapa a), transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b), transformación de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos (etapa d), y desulfuración de la fracción pesada (etapa f).
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual se acopla al menos una sección de reacción a la columna, la cual es seleccionada dentro del grupo constituido por las secciones de reacción siguientes: hidrogenación (etapa a), transformación de los compuestos azufrados ligeros (etapa b), transformación de los compuestos azufrados seleccionados dentro del grupo constituido por el tiofeno, los compuestos tiofénicos y los mercaptanos (etapa d), y desulfuración de la fracción pesada (etapa f).

