

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 999**

51 Int. Cl.:

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

C10G 65/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2017 E 17158630 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3228683**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una gasolina**

30 Prioridad:

08.04.2016 FR 1653105

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

02.04.2019

73 Titular/es:

IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)

1 & 4 avenue de Bois-Préau

92500 Rueil-Malmaison, FR

72 Inventor/es:

LOPEZ GARCIA, CLÉMENTINA;

LEFLAIVE, PHILIBERT;

PUCCI, ANNICK y

NOCCA, JEAN-LUC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 706 999 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 tratamiento de una gasolina

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el contenido de compuestos azufrados de una gasolina de tipo olefínico, a fin de producir una gasolina denominada desulfurada. El procedimiento según la invención permite especialmente producir unos cortes de gasolina de bajo contenido de mercaptanos y en particular de mercaptanos de recombinación.

10 Estado de la técnica

La producción de gasolinas que responden a nuevas normas medioambientales necesita que se disminuya de manera importante su contenido de azufre a valores que no excedan generalmente de 50 ppm (mg/kg), y preferiblemente inferiores a 10 ppm.

15 Por otro lado, se sabe que las gasolinas de conversión, y más particularmente aquellas que provienen del craqueo catalítico, que pueden representar del 30 al 50% del pool de gasolina, presentan unos contenidos elevados en olefinas y en azufre.

20 El azufre presente en las gasolinas es por esta razón atribuible a cerca del 90% de las gasolinas procedentes de los procedimientos de craqueo catalítico, que se denominará a continuación gasolina de FCC (Fluid Catalytic Cracking según la terminología anglosajona, que se puede traducir por craqueo catalítico en lecho fluidizado). Las gasolinas de FCC constituyen por lo tanto la carga preferida del procedimiento de la presente invención.

25 Entre las vías posibles para producir carburantes de bajo contenido de azufre, la que se ha aceptado ampliamente consiste en tratar específicamente las bases de gasolinas ricas en azufre por unos procedimientos de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno y de un catalizador. Los procedimientos tradicionales desulfuran las gasolinas de manera no selectiva, hidrogenando una gran parte de las mono-olefinas, lo que genera una fuerte pérdida de octanaje y un alto consumo de hidrógeno. Los procedimientos más recientes, tales como el procedimiento Prime G+ (marca comercial), permiten desulfurar las gasolinas de craqueo ricas en olefinas, limitando al mismo tiempo la hidrogenación de las mono-olefinas y en consecuencia la pérdida de octano y el alto consumo de hidrógeno que resulta de ellos. Tales procedimientos son, por ejemplo, descritos en las solicitudes de patente EP 1077247 y EP 1174485.

35 Como se ha descrito en las solicitudes de patente EP 1077247 y EP 1800748, es ventajoso realizar antes de la etapa de hidrotreatmento, una etapa de hidrogenación selectiva de la carga a tratar. Esta primera etapa de hidrogenación consiste esencialmente en hidrogenar selectivamente las diolefinas, transformando al mismo tiempo conjuntamente por aumento de peso los compuestos azufrados ligeros saturados (por aumento de su peso molecular). Estos compuestos azufrados pueden tener un punto de ebullición inferior al punto de ebullición del tiofeno, tales como el metanotiol, el etanotiol, el propanotiol y el dimetilsulfuro. Por fraccionamiento de la gasolina procedente de la etapa de hidrogenación selectiva, se produce un corte de gasolina desulfurada ligero (o LCN por Light Cracked Naphtha según la terminología anglosajona) compuesto principalmente de mono-olefinas de 5 o 6 átomos de carbono sin pérdida de octano, que puede valorizarse al pool de gasolina para la formulación de carburante para vehículos. En condiciones de realización específicas, esta hidrogenación realiza selectivamente la hidrogenación, al menos parcial, incluso total, de las diolefinas presentes en la carga a tratar en compuestos mono-olefínicos, que poseen un mejor octanaje. Otro efecto de la hidrogenación selectiva es prevenir la desactivación progresiva del catalizador de hidrodesulfuración selectiva y/o evitar un taponado progresivo del reactor debido a la formación de gomas de polimerización en la superficie de los catalizadores o en el reactor. En efecto, los compuestos poliinsaturados son inestables y tienen tendencia a formar unas gomas por polimerización.

50 La solicitud de patente EP 2161076 divulga un procedimiento de hidrogenación selectiva de los compuestos poliinsaturados, y más particularmente de las diolefinas, que permite realizar conjuntamente el aumento de peso de los compuestos azufrados ligeros como los mercaptanos o los sulfuros. Este procedimiento utiliza un catalizador que contiene al menos un metal del grupo VIb y al menos un metal no noble del grupo VIII depositados sobre un soporte poroso.

La obtención de una gasolina de muy bajo contenido de azufre, típicamente en un contenido inferior a 10 ppm, tal como se requiere en Europa, requiere por otro lado al menos una etapa de hidrodesulfuración que consiste en convertir los compuestos órgano-azufrados en H₂S. Sin embargo, si esta etapa no está correctamente controlada, puede conllevar la hidrogenación de una parte importante de las mono-olefinas presentes en la gasolina y que tiene como consecuencia una fuerte disminución del octanaje de gasolina, así como un sobreconsumo de hidrógeno. Otro problema encontrado durante la etapa de hidrodesulfuración es la formación de compuestos de tipo mercaptanos que resultan de la reacción de adición de H₂S formado en el reactor de hidrodesulfuración sobre las mono-olefinas presentes en la carga de gasolina. Los mercaptanos, de fórmula química RHS, en la que R es un grupo alquilo, se denominan también tioles o mercaptanos de recombinación y representan generalmente entre el 20% y el 80% en peso del azufre residual en las gasolinas desulfuradas.

A fin de limitar estos inconvenientes, diferentes soluciones se describen en la bibliografía para desulfurar las gasolinas de craqueado con la ayuda de combinación de etapas de hidrodeshulfuración y de eliminación de los mercaptanos de recombinación mediante una técnica juiciosamente elegida para evitar la hidrogenación de las mono-olefinas presentes, a fin de preservar el octanaje (véase, por ejemplo, los documentos US 7799210, US 6960291, US 6387249 y US 2007114156).

Parece sin embargo que si estas combinaciones que utilizan una etapa final de eliminación de los mercaptanos de recombinación son particularmente adecuadas cuando se busca un contenido muy bajo en azufre, estas pueden revelarse muy costosas cuando la cantidad de mercaptanos a eliminar es elevada; en efecto, esto necesita, por ejemplo, fuertes consumos de adsorbente o de disolvente.

Entre las soluciones propuestas en la bibliografía para producir gasolinas con contenido de azufre reducido, algunas proponen la separación por destilación del corte largo de la gasolina procedente de un procedimiento de craqueado (o FRCN por Full Range Cracked Naphtha según la terminología anglosajona). La destilación tiene como objetivo en algunas patentes (por ejemplo las patentes EP 1077247, EP 1174485, US 6596157, US 6913688) obtener 2 cortes: un corte ligero (LCN) y un corte pesado (HCN o Heavy Cracked Naphtha según la terminología anglosajona). La gasolina FRCN puede tratarse aguas arriba de la destilación, por ejemplo, mediante un procedimiento que permite la hidrogenación selectiva de las diolefinas de la gasolina y/o que permiten el aumento de peso de los compuestos azufrados ligeros, de tal manera que, después de la operación de destilación, estos compuestos azufrados se recuperan en el corte pesado HCN. Los compuestos azufrados del corte pesado se eliminan después de la gasolina mediante diferentes procedimientos, por ejemplo mediante una hidrodeshulfuración catalítica efectuada con uno o varios reactores.

Otras soluciones utilizan la separación por destilación de la gasolina de corte largo FRCN además de dos cortes para producir una gasolina con contenido de azufre reducido, incluso con muy bajos contenidos de azufre, del orden de 10 ppm en peso. En este tipo de procedimientos, los cortes obtenidos son tratados separadamente o en parte juntos para la eliminación del azufre orgánico de al menos una parte de los cortes obtenidos, siendo el objetivo la obtención de una gasolina desulfurada después de la mezcla de todos o al menos una parte, de los cortes tratados.

Por ejemplo, la solicitud de patente US2004188327 describe un procedimiento que permite la reducción del contenido de azufre de una gasolina FCC separando la gasolina FRCN por una operación de destilación en tres cortes: un corte ligero, un corte intermedio y un corte pesado. El corte pesado se desulfura y el efluente se combina con el corte intermedio, desulfurándose el conjunto durante una segunda etapa de hidrodeshulfuración. Se precisa que los mercaptanos contenidos del corte ligero pueden eliminarse mediante tioeterificación aguas arriba de la separación en tres cortes, o bien mediante un tratamiento cáustico aguas abajo.

La patente US 6103105 describe un procedimiento similar, separándose la gasolina FRCN también en tres cortes por una operación de destilación. Se precisa que el corte ligero representa entre el 50 y el 80% de la gasolina y que el corte pesado representa del 5 al 20% de la gasolina FRCN. Se precisa también que el corte intermedio y el corte pesado se hidrodeshulfuran en un único reactor que contiene dos lechos catalíticos. El corte pesado se trata en el 1º lecho catalítico y el corte intermedio se añade entre los dos lechos a fin de realizar un co-tratamiento con el corte pesado parcialmente desulfurado procedente del 1º lecho en el 2º lecho catalítico. Los autores indican una eliminación casi total del azufre, así como una hidrogenación casi total de las olefinas del corte pesado.

La patente FR2807061 describe también un procedimiento de desulfuración de gasolina que comprende una etapa de hidrogenación selectiva seguida de una separación en al menos tres fracciones. La fracción más ligera está prácticamente libre de azufre. La fracción más pesada se trata al menos una vez para desulfurar los compuestos azufrados insaturados del corte. La fracción intermedia se caracteriza por un contenido de olefinas y aromáticos relativamente bajo. Este corte sufre en parte o en totalidad al menos una etapa de desulfuración y de denitrogenación seguida de una reformación catalítica.

La patente US9260672 describe un procedimiento para la producción de gasolina con una baja pérdida de octanaje. Según los inventores, después de la saturación de las diolefinas, la gasolina FRCN se separa por destilación en un corte ligero de punto final 70°C, un corte intermedio (70-90°C) y un corte pesado (90-210°C). Los mercaptanos del corte ligero se eliminan con un tratamiento cáustico en un equipamiento conocido bajo el nombre de CFC (o Continuous Film Contactor según la terminología anglosajona). El corte pesado, que contiene unos compuestos azufrados principalmente tiofénicos, se desulfura mediante un procedimiento de hidrodeshulfuración catalítica o de adsorción reactiva. El corte intermedio puede enviarse hacia una unidad de isomerización o de reformación catalítica. Opcionalmente, el corte intermedio puede co-procesarse con el corte ligero en un equipamiento CFC para reducir el contenido de mercaptanos o bien este corte puede co-procesarse con el corte pesado. Este procedimiento no propone tratamiento de desulfuración separado por el corte intermedio.

El documento US 2004/0195151 divulga un procedimiento de desulfuración selectiva de gasolina FRCN. La gasolina FRCN se introduce en una columna de destilación reactiva que permite al mismo tiempo realizar un tratamiento de tioeterificación de los mercaptanos contenidos de la carga y una separación en un corte ligero, un corte intermedio y

un corte pesado. El corte pesado se extrae por una extracción lateral y se trata en un reactor de desulfuración.

El documento US 2014/0054198 describe un procedimiento para reducir el contenido de azufre de un flujo de hidrocarburos, comprendiendo el procedimiento la puesta en contacto de una gasolina FRCN con un catalizador de hidrogenación para hidrogenar al menos una parte de los dienos y convertir al menos una parte de los mercaptanos en tioéteres. Esta gasolina FRCN se fracciona después en una fracción ligera, una fracción intermedia y una fracción pesada. La fracción pesada se desulfura en un procedimiento de hidrodesulfuración catalítica. La fracción intermedia se mezcla con hidrógeno y un corte de gasóleo para formar una mezcla que se pone en contacto con un catalizador en un reactor de hidrodesulfuración y después se separa a fin de obtener la fracción intermedia desulfurada y recuperar el corte de gasóleo que se recicla en el procedimiento y eventualmente se purga. En este procedimiento, la hidrodesulfuración de la fracción intermedia se realiza sistemáticamente en mezcla con un corte de gasóleo o una parte de la fracción pesada a fin de poder utilizar una tecnología de tipo lecho rebosante (Trickle Bed Reactor según la terminología anglosajona) o una destilación reactiva (que permite entonces realizar la hidrodesulfuración y la separación en una sola etapa). La hidrodesulfuración de la fracción intermedia se realiza por lo tanto en medio trifásico gas/líquido/sólido. La utilización de un corte de gasóleo en mezcla con la fracción intermedia necesita no obstante generalmente la utilización de una cantidad más importante de catalizador que en el caso en el que la fracción intermedia se trata sola, siendo el flujo a tratar más importante.

Un objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de desulfuración de una gasolina olefínica que sea capaz de producir, limitando la pérdida de octanaje, una gasolina de bajo contenido de azufre total, típicamente inferior a 30 ppm, o también preferiblemente inferior a 15 ppm en peso y también de bajo contenido de mercaptanos (de recombinación), Es decir típicamente inferior a 15 ppm en peso (expresado en azufre), o también preferiblemente inferior a 5 ppm en peso (expresado en azufre).

Resumen de la invención

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de una gasolina que contiene unos compuestos azufrados, unas olefinas y unas diolefinas, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

a) se fracciona la gasolina a fin de recuperar al menos un corte de gasolina intermedia MCN que comprende unos hidrocarburos y cuya diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada es inferior o igual a 60°C;

b) se desulfura el corte de gasolina intermedia MCN sola y en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración y hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 160 y 450°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora a las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte intermedio MCN al menos parcialmente desulfurado; y

c) se fracciona en una columna de fraccionamiento el corte de gasolina intermedia MCN parcialmente desulfurado que no ha sufrido ningún tratamiento catalítico posterior a la etapa b) a fin de recuperar en la parte superior de la columna una gasolina intermedia a bajos contenidos de azufre y de mercaptanos y en la parte inferior de columna un corte hidrocarburos que contiene unos compuestos azufrados de los cuales unos mercaptanos.

El procedimiento según la invención permite, gracias a la combinación de las etapas a), b) y c) sucesivas, producir una gasolina intermedia con bajos contenidos de azufre y de mercaptanos y con alto octanaje. En efecto, la etapa a) de fraccionamiento se realiza en unas condiciones específicas a fin de separar un corte de gasolina intermedio MCN que hierve en un intervalo estrecho de temperatura, es decir la diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada (medidos según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), nº 4, p. 431-438) es inferior o igual a 60°C.

Preferentemente, el corte intermedio MCN procedente de la etapa a) presenta una diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada (medidos según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), nº 4, p. 431-438), comprendida entre 20°C y 60°C y de manera más preferida comprendida entre 25 y 40°C.

Dicho corte de gasolina intermedio MCN solo, es decir sin mezclarse con cualquier corte de hidrocarburos interno o externo al procedimiento, se trata después en una etapa de hidrodesulfuración (etapa b) a fin de convertir los compuestos azufrados en sulfuro de hidrógeno H₂S y en condiciones que permiten limitar la hidrogenación de las olefinas, por lo tanto la pérdida de octanaje. Durante esta etapa b), unos mercaptanos denominados "de recombinación" se forman por reacción entre las olefinas del corte intermedio MCN y el H₂S. Estos mercaptanos de recombinación que tienen unos puntos de ebullición más elevados que los de las olefinas de las cuales proceden se separan después del corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado durante la etapa c). En el ámbito de la invención, el procedimiento puede comprender una etapa de desgasificación de H₂S presente en el efluente procedente de la etapa b) que puede realizarse antes, durante o después de la etapa c). La etapa c) de separación

de los mercaptanos de recombinación se realiza generalmente mediante una columna de fraccionamiento que proporciona un corte del fondo cargado de mercaptanos y un corte de cabeza (gasolina intermedia) de bajo contenido de azufre y de mercaptanos, es decir con un contenido de azufre total típicamente inferior a 30 ppm en peso o también preferiblemente inferior a 15 ppm en peso. En el caso en el que el efluente de la etapa b) no haya sufrido etapa de desgasificación para separar el hidrógeno y el hidrógeno sulfurado (estabilización de la gasolina) antes del fraccionamiento de la etapa c), el hidrógeno y el hidrógeno sulfurado pueden separarse en la parte superior de la columna de fraccionamiento c) realizada de manera que las operaciones de estabilización y de separación de los mercaptanos sean entonces realizadas en la misma columna y obteniéndose la gasolina intermedia con bajos contenidos de azufre y de mercaptanos por una extracción lateral situada próxima, típicamente, algunas bandejas teóricas por debajo de la parte superior de esta misma columna. Finalmente, en el caso en el que el efluente de la etapa b) no se estabiliza ni aguas arriba de la etapa c) ni durante la etapa c), la operación de estabilización podrá realizarse aguas abajo, sobre el flujo de gasolina intermedia con bajos contenidos de azufre y de mercaptanos. El fraccionamiento en la etapa c) se realiza preferentemente de manera que la gasolina intermedia de cabeza presente una diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada (medidos según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), nº 4, p. 431-438), que sea igual a la diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN procedente de la etapa a). Alternativamente, la etapa c) se lleva a cabo de manera que el corte de cabeza (gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos) presente una temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada que sea inferior al máximo de 10°C con respecto a la temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada del corte intermedio MCN procedente de la etapa a).

Cuando la etapa c) se lleva a cabo en una columna de separación (o fraccionamiento), el flujo del corte del fondo que se extrae de manera continua, o bien de manera discontinua, puede tratarse después por hidrosulfuración en mezcla con una gasolina pesada HHCN, más pesada que el corte de gasolina intermedio MCN.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de producir una gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos sin pérdida notable de octanaje ya que los mercaptanos de recombinación que se forman inevitablemente en la etapa de desulfuración b) no se convierten por una etapa de hidrosulfuración subsiguiente si no que se separan del corte de gasolina intermedio parcialmente desulfurado en una etapa de fraccionamiento juiciosamente elegida.

Preferentemente, el corte de gasolina intermedio MCN procedente de la etapa a) presenta unas temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada (medidas según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), nº 4, p. 431-438), que están respectivamente comprendidas entre 50 y 68°C y comprendidas entre 88 y 110°C. Según un modo de realización preferido, el procedimiento comprende las etapas siguientes:

a) se fracciona la gasolina en al menos:

* un corte de gasolina ligero LCN;

* un corte de gasolina intermedio MCN que comprende unos hidrocarburos y cuya diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada es inferior o igual a 60°C; y

* un corte de gasolina pesado HHCN que contiene unos hidrocarburos;

b) se desulfura el corte de gasolina intermedio MCN solo y en presencia de un catalizador de hidrosulfuración e hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 160 y 450°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora a las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte de gasolina intermedio MCN al menos parcialmente desulfurado;

c) se fracciona en una columna de fraccionamiento el corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado que no ha sufrido ningún tratamiento catalítico posterior a la etapa b) a fin de recuperar en la parte superior de columna una gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos y en la parte inferior de columna un corte de hidrocarburos que contiene unos compuestos azufrados incluyendo unos mercaptanos;

d) se desulfura el corte de gasolina pesado HHCN solo o en mezcla con el corte hidrocarburos del fondo procedente de la etapa c) en presencia de un catalizador de hidrosulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad especial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendido entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte pesado HHCN al menos parcialmente desulfurado.

En este modo de realización, la etapa a) se puede realizar en dos etapas de fraccionamiento, es decir:

a1) se fracciona la gasolina en un corte de gasolina ligero LCN y un corte de gasolina pesado intermedio HCN;

5 a2) se fracciona el corte de gasolina pesado intermedio HCN en al menos un corte de gasolina intermedio MCN y un corte de gasolina pesado HHCN.

En este modo de realización particular, se puede también desulfurar el corte de gasolina pesado intermedio HCN procedente de la etapa a1) antes de la etapa de fraccionamiento a2).

10 Alternativamente, la etapa a) se realiza en una sola etapa de fraccionamiento. Preferentemente, esta etapa se efectúa en una columna de destilación de pared dividida.

15 En un modo de realización, la etapa a2) se efectúa en una columna de destilación de pared dividida y el corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado procedente de la etapa b) se envía en dicha columna de destilación de pared dividida para fraccionarse. Según un modo de realización particular, el corte de gasolina ligero LCN tiene una temperatura de ebullición final de $65^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, el corte de gasolina intermedio MCN tiene una temperatura de ebullición final inferior o igual a $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y el corte de gasolina pesado HHCN tiene una temperatura de ebullición inicial superior a $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

20 Según la invención, la etapa d) utiliza al menos un reactor de hidrodesulfuración. Preferentemente, la etapa d) se ponen en marcha un primer y un segundo reactor de hidrodesulfuración dispuestos en serie. Preferentemente, el efluente procedente del primer reactor de hidrodesulfuración sufre una etapa de desgasificación de H_2S formado antes de tratarse en el segundo reactor de hidrodesulfuración.

25 Los catalizadores de hidrodesulfuración de las etapas b) y/o d) comprenden al menos un elemento del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996), al menos un elemento del grupo VIb (grupo 6 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y un soporte.

30 En un modo de realización particular, una parte del corte de gasolina pesado HHCN desulfurado procedente de la etapa d) se recicla en la etapa c) a fin de favorecer el arrastre de los mercaptanos de recombinación en la parte inferior de columna de fraccionamiento. Por ejemplo, se mezcla una parte del corte de gasolina pesado HHCN desulfurado procedente de la etapa d) con el corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado procedente de la etapa d) y se fracciona dicha mezcla en la etapa c). Alternativamente, una parte del corte de
35 gasolina pesado HHCN desulfurado procedente de la etapa d) se envía directamente en la columna de fraccionamiento de la etapa c).

40 Antes de la etapa a), la gasolina puede tratarse en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación selectiva a fin de hidrogenar al menos parcialmente las diolefinas y realizar una reacción de aumento de peso de una parte de los compuestos azufrados, llevándose a cabo la etapa a) a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C , a una presión comprendida entre 1 y 5 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre $0,5$ y 20 h^{-1} y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m^3 por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m^3 por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 2 Nm^3/m^3 y 100 Nm^3/m^3 . Según la
45 invención, el catalizador de la etapa de hidrogenación es un catalizador sulfurado que comprende al menos un elemento del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y eventualmente al menos un elemento del grupo VIb (grupo 6 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y un soporte

50 Descripción detallada de la invención

Las otras características y ventajas de la invención aparecerán a la lectura de la descripción siguiente, dada a título únicamente ilustrativo y no limitativo, y en referencia a las figuras siguientes:

55 * la Figura 1 es un esquema de principio del procedimiento según la invención;

* la Figura 2 es un esquema de principio de una variante del procedimiento según la invención;

* la Figura 3 es un esquema de principio de otra variante del procedimiento según la invención;

60 * la Figura 4 es un esquema de principio de otra variante del procedimiento según la invención;

* la Figura 5 es un esquema de principio de otra variante del procedimiento según la invención;

Generalmente, los elementos parecidos se designan por unas referencias idénticas en las figuras.

65 - Descripción de la carga:

El procedimiento según la invención permite tratar cualquier tipo de corte de gasolina olefínica que contiene azufre, preferentemente un corte de gasolina procedente de una unidad de craqueado catalítico o no catalítico, cuya escala de puntos de ebullición se extiende típicamente desde aproximadamente los puntos de ebulliciones de los hidrocarburos de 2 o 3 átomos de carbono (C2 o C3) hasta aproximadamente 250°C, preferentemente desde aproximadamente los puntos de ebulliciones de los hidrocarburos de 2 o 3 átomos de carbono (C2 o C3) hasta aproximadamente 220°C, de manera más preferida desde aproximadamente los puntos de ebulliciones de hidrocarburos de 4 átomos de carbono hasta aproximadamente 220°C. El procedimiento según la invención puede también tratar unas cargas que tienen unos puntos finales inferiores a los mencionados anteriormente, tal como, por ejemplo, un corte C5-200°C o C5-160°C.

El contenido de azufre de los cortes de gasolinas producidos por craqueado catalítico (FCC) o no catalítico depende del contenido de azufre de la carga tratada, de la presencia o no de un pretratamiento de la carga, así como del punto final del corte. Generalmente, los contenidos de azufre de la totalidad de un corte de gasolina, especialmente los que provienen de FCC, son superiores a 100 ppm en peso y la mayor parte del tiempo superiores a 500 ppm en peso.

Para gasolinas que tienen unos puntos finales superiores a 200°C, los contenidos de azufre son frecuentemente superiores a 1000 ppm en peso, pueden incluso, en algunos casos, alcanzar unos valores del orden de 4000 a 5000 ppm en peso.

Por ejemplo, las gasolinas procedentes de unidades de craqueado catalítico (FCC) contienen, de promedio, entre el 0,5% y el 5% en peso de diolefinas, entre el 20% y el 50% en peso de olefinas, entre 10 ppm y el 0,5% en peso de azufre de los cuales generalmente menos de 300 ppm de mercaptanos. Los mercaptanos se concentran generalmente en las fracciones ligeras de la gasolina y más precisamente en la fracción cuya temperatura de ebullición es inferior a 120°C.

Las especies azufradas contenidas en las cargas tratadas por el procedimiento de la invención pueden ser unos mercaptanos o unos compuestos heterocíclicos, tales como, por ejemplo, los tiofenos o los alquil-tiofenos, o unos compuestos más pesados, como por ejemplo el benzotiofeno. Estos compuestos heterocíclicos, contrariamente a los mercaptanos, no pueden eliminarse por los procedimientos de extracción. Estos compuestos azufrados se eliminan, en consecuencia, por un hidrotatamiento, que conduce a su transformación en hidrocarburos y en H₂S.

- Descripción detallada del esquema de la invención:

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de tratamiento de una gasolina que contiene unos compuestos azufrados, unas olefinas y unas diolefinas, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

a) se fracciona la gasolina a fin de recuperar al menos un corte de gasolina intermedio MCN que comprende unos hidrocarburos y cuya diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada es inferior o igual a 60°C; y

b) se desulfura el corte intermedio MCN solo o en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 160 y 450°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora a las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte intermedio MCN al menos parcialmente desulfurado;

c) se fracciona en una columna de fraccionamiento el corte intermedio al menos parcialmente desulfurado que no ha sufrido ningún tratamiento catalítico posterior a la etapa b) a fin de recuperar en la parte superior de la columna una gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptano y en la parte inferior de columna un corte hidrocarburo que contiene unos compuestos azufrados, incluyendo unos mercaptanos.

Para obtener el corte de gasolina intermedio MCN, las condiciones de la columna o de las columnas de fraccionamiento se ajustan a fin de obtener un corte de hidrocarburos cuya diferencia de temperatura (ΔT) entre las temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada sea inferior o igual a 60°C, de manera preferida comprendida entre 20°C y 60°C y de manera aún más preferida comprendida entre 25 y 40°C. La temperatura que corresponde al 5% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN está preferiblemente comprendida entre 50°C y 68°C y la temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN está preferiblemente comprendida entre 88°C y 110°C. Por ejemplo, el corte de gasolina intermedio MCN presenta una temperatura que corresponde al 5% de la masa destilada que es igual a 65°C \pm 2°C, preferentemente igual a 60°C \pm 2°C y de manera más preferida igual a 55°C \pm 2°C. Preferentemente el corte de gasolina intermedio MCN tiene una temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada que es igual a 100°C \pm 2°C, incluso igual a 90°C \pm 2°C. El método utilizado para determinar las temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada se describe en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), n° 4, p. 431-438 bajo el nombre de

«CSD method» (abreviatura de “Conventional Simulated Distillation” según la terminología anglosajona) y que puede traducirse por “Destilación Simulada Convencional”.

5 En un modo de realización preferido, el corte de gasolina intermedio MCN contiene esencialmente unos hidrocarburos que tienen de 6 a 7 átomos de carbono y principalmente unos hidrocarburos con 6 átomos de carbono.

Según un modo de realización preferido del procedimiento de tratamiento, la etapa de fraccionamiento a) se realiza a fin de separar tres cortes:

10

* un corte de gasolina ligero LCN;

* un corte de gasolina intermedio MCN; y

15

* un corte de gasolina pesado HHCN.

20 El fraccionamiento de la gasolina en tres cortes se puede realizar en una sola etapa de fraccionamiento o en varias etapas de fraccionamiento. Si el fraccionamiento se realiza en una sola etapa con una sola columna, dicha columna de destilación es preferentemente una columna de destilación de pared dividida o Divided Wall Column según la terminología anglosajona. En el caso en el que el fraccionamiento se efectúe con dos columnas de fraccionamiento, la separación se realizará preferiblemente de manera que dos cortes se extraigan de la primera columna: en la parte superior el corte de gasolina ligero LCN y en la parte inferior un corte pesado intermedio HCN, estando el corte pesado intermedio HCN después fraccionado en la segunda columna de fraccionamiento a fin de obtener en la parte superior el corte de gasolina intermedio MCN y en la parte inferior el corte de gasolina pesado HHCN.

25

El punto de corte entre las gasolinas LCN y MCN o HCN se ajusta preferiblemente a fin de producir un corte de gasolina ligero LCN con un contenido de azufre típicamente de máximo 15 ppm o 10 ppm en peso. Así, el punto de corte entre los cortes de gasolina LCN y MCN podrá estar comprendido entre 50°C y 68°C y preferiblemente entre 50 y 65°C. En un modo de realización preferido, el corte ligero LCN es un corte de hidrocarburos de C5, es decir que contiene como máximo 5 átomos de carbono.

30

Según un modo de realización preferido, el corte de gasolina pesado HHCN extraído en la parte inferior de la columna de fraccionamiento o en la parte inferior de la segunda columna de fraccionamiento si se utilizan dos columnas para realizar el fraccionamiento en tres cortes, contiene generalmente unos hidrocarburos que tienen 7 y más de 7 átomos de carbono.

35

Según la etapa b) del procedimiento según la invención, se desulfura el corte de gasolina intermedio MCN solo (es decir sin mezclarse con cualquier otro corte de hidrocarburos) en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 160 y 450°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de convertir los productos azufrados en H₂S.

40

Esta etapa de hidrodesulfuración tiene en particular como objetivo convertir los compuestos de tipo mercaptano, sulfuros y tiofénicos presentes en el corte de gasolina intermedio MCN en H₂S.

45

50 Durante esta etapa b) tiene también lugar la reacción de formación de mercaptanos de recombinación por adición de H₂S formado sobre las olefinas. De manera general, los mercaptanos de recombinación tienen unas temperaturas de ebullición más elevadas que las de las olefinas de las cuales procede. Por ejemplo el 2-metil-2-penteno (punto de ebullición en cuerpo puro en las condiciones normales: 67°C) puede formar un mercaptano de recombinación con 5 átomos de carbono como el 2-metil-2-pentanotiol (punto de ebullición en cuerpo puro en las condiciones normales: 125°C).

50

Esta propiedad se utiliza para separar los mercaptanos de recombinación del corte intermedio MCN parcialmente desulfurado conforme a la etapa c) del procedimiento. Según la etapa c) del procedimiento, el corte intermedio MCN después de la etapa de hidrodesulfuración b) se envía en una unidad de separación que comprende al menos una columna de fraccionamiento que está concebida y operada con el fin de proporcionar en la parte superior de la unidad de fraccionamiento una gasolina intermedia MCN de bajos contenidos de azufre, es decir típicamente inferior a 30 ppm en peso de azufre y preferentemente inferior a 15 ppm en peso de azufre y de bajo contenido de mercaptanos (preferentemente inferior a 15 ppm en peso expresado en azufre). A fin de recuperar los mercaptanos en la parte inferior de la columna de fraccionamiento, esta última está preferentemente operada según dos modos:

55

60

* o bien un corte más pesado que el corte de gasolina intermedio MCN, tal que, por ejemplo, una parte de la gasolina HHCN desulfurada recuperada al final de la etapa d) descrita a continuación, se mezcla con la gasolina procedente de la etapa b) y la mezcla se fracciona según la etapa c). Alternativamente, el corte pesado se envía en

65

la columna de fraccionamiento de la etapa c) a un nivel situado por debajo del punto de inyección del corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado.

* o bien la columna se utiliza a reflujo total en la parte inferior y con una extracción discontinua del corte del fondo que contiene los mercaptanos (la columna se denomina entonces de redestilación (Rerun Column según la terminología anglosajona)).

En los dos casos, el flujo que contiene los mercaptanos (de recombinación) extraídos de la parte inferior de la columna, de manera continua o discontinua, puede ventajosamente tratarse por hidrosulfuración en mezcla con la gasolina pesada HHCN.

Según la invención, la etapa c) se lleva a cabo de manera que la gasolina intermedia de la parte superior de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos presente sustancialmente el mismo intervalo estrecho que el del corte de gasolina intermedio MCN antes de la etapa de desulfuración b), de manera que los mercaptanos de recombinación, de los cuales las temperaturas de ebullición son más elevadas que las de las olefinas de las cuales proceden, estén arrastrados en la parte inferior de la columna de destilación. Así, la gasolina intermedia de la parte superior de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos tiene, preferentemente, una diferencia de temperatura (ΔT) (diferencia de temperatura que corresponde al 5% y al 95% de la masa destilada (determinada según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), N° 4, p. 431-438) que es igual a la diferencia de temperatura (ΔT) del corte de gasolina intermedio MCN de la etapa a). Alternativamente, el corte de cabeza presenta una temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada (determinada según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), N° 4, p. 431-438) que es inferior al máximo de 10°C con respecto a la temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN de la etapa a).

El procedimiento según la invención puede comprender una etapa de desgasificación de H₂S y de hidrógeno (también designado mediante la expresión "etapa de estabilización") presentes en el efluente procedente de la etapa b) que puede realizarse antes, durante o después de la etapa c). En el caso en el que el efluente de la etapa b) no ha sufrido etapa de desgasificación para separar el hidrógeno y el hidrógeno sulfurado antes del fraccionamiento de la etapa c), estos pueden separarse en la parte superior de la columna de fraccionamiento c) que se utiliza de manera que las operaciones de estabilización y de separación de mercaptanos se realicen entonces simultáneamente en la misma columna y de tal manera que la gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos se obtenga mediante una extracción lateral situada próxima de la parte superior de esta misma columna, típicamente algunos niveles teóricos por debajo.

En un modo de realización preferida, cuando la etapa a) produce tres cortes hidrocarburos de los cuales un corte pesado HHCN, se desulfura (etapa d) el corte de gasolina pesado HHCN solo o en mezcla con la extracción de la parte inferior de la columna de fraccionamiento descrita en la etapa c). La desulfuración del corte HHCN (sola o en mezcla) se puede realizar con uno o dos reactores en serie. Si la desulfuración se realiza con un solo reactor, éste se utiliza a fin de obtener una gasolina pesada HHCN desulfurada con un contenido de azufre típicamente inferior o igual a 30 ppm en peso y preferentemente inferior o igual a 15 ppm en peso.

La desulfuración se puede realizar también con dos reactores en serie, con o sin etapa de desgasificación intermedia de H₂S formado en el primer reactor. Los reactores se ejecutan con el fin de obtener después del segundo reactor una gasolina HHCN desulfurada con un contenido de azufre típicamente inferior a 30 ppm en peso y preferentemente inferior o igual a 15 ppm en peso. La desulfuración de la gasolina pesada (sola o en mezcla con el corte del fondo recuperado en la etapa c)) en uno o dos reactores en serie, con o sin una etapa intermedia de desgasificación de H₂S, se realiza en presencia de uno o varios catalizadores de hidrosulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³.

En referencia a la figura 1 que representa un modo particular de la invención, una carga de gasolina olefínica, por ejemplo una gasolina de craqueado catalítico descrita anteriormente, se trata en una etapa opcional que realiza la hidrogenación selectiva de las diolefinas y la conversión (aumento de peso) de una parte de los compuestos mercaptanos (RSH) presentes en la carga en tioéteres, por reacción con olefinas. Típicamente los mercaptanos que pueden reaccionar durante la etapa opcional de hidrogenación selectiva son los siguientes (lista no exhaustiva): metilmercaptano, mercaptano etílico, el n-propilmercaptano, el iso-propilmercaptano, el iso-butilmercaptano, el terc-butilmercaptano, el n-butilmercaptano, el sec-butilmercaptano, el iso-amilmercaptano, el n-amilo, el α -metilbutilmercaptano, el α -etilpropilmercaptano, el n-hexilmercaptano, o el 2-mercapto-hexano.

Para este fin, la carga gasolina FRCN se envía por la línea 1 en un reactor catalítico de hidrogenación selectiva 2 que contiene al menos un lecho fijo o móvil de catalizador de hidrogenación selectiva de las diolefinas y de aumento de peso de los mercaptanos.

La reacción de hidrogenación selectiva de las diolefinas y de aumento de peso de los mercaptanos se efectúa preferiblemente sobre un catalizador sulfurado que comprende al menos un elemento del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y eventualmente al menos un elemento del grupo VIb (grupo 6 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y un soporte. El elemento del grupo VIII se selecciona preferentemente entre el níquel y el cobalto y en particular el níquel. El elemento del grupo VIb, cuando está presente, se selecciona preferentemente entre el molibdeno y el tungsteno y de manera muy preferida el molibdeno.

El soporte del catalizador se selecciona preferentemente entre la alúmina, el aluminato de níquel, la sílice, el carburo de silicio, o una mezcla de estos óxidos. Se utiliza, de manera preferida, alúmina y de manera aún más preferida, alúmina de alta pureza.

Según un modo de realización preferido, el catalizador de hidrogenación selectiva contiene níquel en una cantidad en peso de óxido de níquel (en forma NiO) comprendida entre el 4 y el 12%, y molibdeno en una cantidad en peso de óxido de molibdeno (en forma MoO₃) comprendida entre el 6% y el 18% y una relación molar níquel/molibdeno comprendida entre 1 y 2,5, depositándose los metales sobre un soporte constituido de alúmina y cuyo porcentaje de sulfuración de los metales que constituyen el catalizador es superior al 80%.

Durante la etapa opcional de hidrogenación selectiva, la gasolina a tratar está típicamente puesta en contacto con el catalizador a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C, y preferentemente entre 80°C y 220°C, y de manera aún más preferida entre 90°C y 200°C, con una velocidad espacial líquida (LHSV) comprendida entre 0,5 h⁻¹ y 20 h⁻¹, siendo la unidad de la velocidad espacial el litro de carga por litro de catalizador y por hora (l/l.h). La presión está comprendida entre 0,4 MPa y 5 MPa, preferentemente entre 0,6 y 4 MPa y de manera aún más preferida entre 1 y 2 MPa. La etapa opcional de hidrogenación selectiva está típicamente realizada con una relación H₂/HC comprendida entre 2 y 100 Nm³ de hidrógeno por m³ de carga, de manera preferida entre 3 y 30 Nm³ de hidrógeno por m³ de carga.

La totalidad de la carga está generalmente inyectada en la entrada del reactor. Sin embargo, puede ser ventajoso, en algunos casos, inyectar una fracción o la totalidad de la carga entre dos lechos catalíticos consecutivos dispuestos en el reactor. Este modo de realización permite en particular seguir utilizando el reactor si la entrada del reactor se encuentra taponada por depósitos de polímeros, de partículas, o de gomas presentes en la carga.

En referencia al ejemplo de la figura 1, se extrae un efluente de bajos contenidos de diolefinas y mercaptanos del reactor 2 por la línea 3 y se envía, según la etapa a), en una columna de fraccionamiento 4 (o splitter según la terminología anglosajona) configurada para separar la gasolina en dos cortes: un corte de gasolina ligero LCN (o gasolina ligera) y un corte pesado intermedio (o gasolina pesada intermedia) HCN que está constituida por la fracción pesada complementaria de la gasolina ligera. El punto de ebullición final del corte ligero se selecciona a fin de proporcionar un corte de gasolina ligero de bajo contenido de azufre (contenido de azufre total típicamente inferior a 30 ppm en peso y preferentemente inferior a 10 ppm en peso) sin necesitar una etapa de hidrodesulfuración ulterior. Así, preferentemente, el corte de gasolina ligero LCN es un corte hidrocarburo C₅ (es decir que contiene unos hidrocarburos que tienen 5 y menos de 5 átomos de carbono por molécula).

El corte de gasolina pesado intermedio HCN 6 que es preferentemente un corte C₆⁺ (es decir que contiene unos hidrocarburos que pueden tener 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula) se envía, según la etapa a) del procedimiento, a una columna de fraccionamiento 7 configurada para separar un corte de gasolina intermedio MCN caracterizado por un intervalo estrecho de destilación, es decir para el cual la diferencia de las temperaturas que corresponde al 5% y al 95% de la masa destilada (determinadas según el método de destilación simulada «CSD» descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), N° 4, p. 431-438) es inferior o igual a 60°C, de manera preferida comprendida entre 20°C y 60°C y de manera aún más preferida comprendida entre 25°C y 40°C. En un modo de realización preferido, la temperatura que corresponde al 5% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN está comprendida entre 50°C y 68°C y la temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN está comprendida entre 88°C y 110°C. El corte de gasolina intermedio MCN, tiene por ejemplo unas temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada de respectivamente 60°C y 100°C o también de respectivamente 65°C y 100°C o también de respectivamente 55°C y 90°C. El corte de gasolina intermedio MCN puede contener unos hidrocarburos que tienen de 5 a 7 átomos de carbono y principalmente unos hidrocarburos con 6 átomos de carbono.

Como se muestra en la figura 1, el corte de gasolina intermedio MCN se extrae por la línea 8 mientras que el corte pesado del fondo complementario, denominado HHCN se extrae de la columna de fraccionamiento 7 por la línea 10.

El corte de cabeza 8 (corte de gasolina intermedio MCN) contiene también unos compuestos azufrados de tipo mercaptano, sulfuros y tiofénicos. Según los puntos de corte elegidos, estos compuestos azufrados pueden ser, a título de ejemplo:

* el 2-metil-2-propanetiol (Temperatura normal de ebullición = 64°C),

* el metil-etil-sulfuro (Temperatura normal de ebullición = 67°C),

* el propanotiol (Temperatura normal de ebullición = 68°C),

5 * el tiofeno (Temperatura normal de ebullición = 84°C),

* el 2 metil-1-propanetiol (Temperatura normal de ebullición = 88°C)

10 * el di-etil-sulfuro (Temperatura normal de ebullición = 92°C),

* el tiaciclobutano (Temperatura normal de ebullición = 95°C),

* el 1-butanetiol (Temperatura normal de ebullición = 98°C),

15 * el 2 metil-2-butanetiol (Temperatura normal de ebullición = 99°C)

Conforme a la invención, el corte de cabeza 8 (corte intermedio MCN) se trata en una etapa b) de hidrodesulfuración selectiva (HDS selectiva). Esta etapa tiene como objetivo, utilizando un catalizador descrito a continuación de hidrógeno, convertir en H₂S e hidrocarburos los compuestos azufrados del corte de gasolina intermedio MCN.

20 El corte de hidrocarburos 8 (corte de gasolina intermedio MCN) se pone en contacto con hidrógeno aportado por la línea 9 y un catalizador de HDS selectiva en al menos una unidad de hidrodesulfuración 11 que comprende al menos un reactor a lecho fijo o móvil de catalizador. La reacción de hidrodesulfuración se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 160°C y 450°C, bajo una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa. La velocidad espacial líquida está generalmente comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora), preferentemente comprendida entre 1 y 8 h⁻¹. La relación H₂/corte de gasolina intermedio MCN se ajusta en función de los porcentajes de hidrodesulfuración deseados en el intervalo comprendido entre 50 y 1000 normales m³ por m³ en las condiciones estándar. Preferentemente, la mezcla del corte de gasolina intermedio MCN con el hidrógeno puesto en contacto con el catalizador en la etapa b) está totalmente en fase vapor. 25 30 Preferiblemente la temperatura está comprendida entre 200°C y 400°C, y de manera muy preferida entre 200°C y 350°C. Preferentemente la presión está comprendida entre 1 y 3 MPa.

El catalizador de HDS selectivo utilizado en forma sulfurada, comprende al menos un elemento del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996), al menos un elemento del grupo VIb (grupo 6 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y un soporte. El elemento del grupo VIII se selecciona preferentemente entre el níquel y el cobalto y en particular el cobalto. El elemento del grupo VIb se selecciona preferentemente entre el molibdeno y el tungsteno y de manera muy preferida el molibdeno. El catalizador podrá, por ejemplo, ser un catalizador tal como se describe en las patentes FR2840315, FR2840316, FR2904242 o FR3023184.

40 El soporte del catalizador se selecciona preferentemente entre la alúmina, el aluminato de níquel, la sílice, el carburo de silicio, o una mezcla de estos óxidos. Se utiliza, de manera preferida, la alúmina.

45 Cabe señalar que el hidrógeno aportado por la línea 9 puede ser el hidrógeno fresco (make-up según la terminología anglosajona), o bien el hidrógeno denominado "de reciclado" que proviene de una etapa del procedimiento, en particular de la etapa d). Preferentemente el hidrógeno de la línea 9 es el hidrógeno fresco.

La etapa b) de hidrodesulfuración genera en el reactor 11 sulfuro de hidrógeno (H₂S) que reacciona con las olefinas del corte intermedio MCN para formar unos mercaptanos denominados de recombinación que, cuando no se eliminan, son responsables de la presencia de azufre residual en el corte intermedio MCN parcialmente desulfurado. Esta reducción del contenido de mercaptanos de recombinación podrá realizarse por hidrodesulfuración catalítica mediante un reactor suplementario o empleando un segundo lecho catalítico pero a precio de una hidrogenación de las mono-olefinas presentes en el corte intermedio MCN y que tendrá entonces por consecuencia una fuerte disminución del octanaje de dicho corte así como un incremento de consumo de hidrógeno.

55 Según la etapa c) del procedimiento según la invención, el efluente procedente de la etapa b) se envía en una columna de fraccionamiento 13 diseñada y ejecutada para separar en la parte superior de la columna una gasolina intermedia 14 de bajo contenido de azufre y de bajo contenido de mercaptanos (de recombinación), es decir con un contenido de azufre típicamente inferior a 30 ppm en peso y un contenido de mercaptanos típicamente inferior a 15 ppm en peso y un corte del fondo 15 que contiene unos compuestos azufrados de tipo mercaptano generados durante la etapa b) y cuyo punto de ebullición es superior al punto final de ebullición del corte de gasolina intermedio MCN procedente de la etapa de fraccionamiento a).

65 Preferentemente, el corte de cabeza 14 extraído de la columna 13 tiene un intervalo de destilación estrecho que corresponde al del corte de gasolina intermedio MCN recuperado en la etapa a), es decir caracterizado por una diferencia de temperatura (ΔT) (diferencia entre las temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa

destilada determinadas según el método de destilación simulado «CSD» descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), Nº 4, p. 431-438) que es sustancialmente igual a la diferencia de temperatura (ΔT) del corte de gasolina intermedio MCN procedente de la etapa a).

5 Según otro modo de funcionamiento, el corte de cabeza extraído en la parte superior de la columna 13 se caracteriza por una temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada (determinada según el método de destilación simulada «CSD» descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), Nº 4, p. 431-438) que es inferior al máximo de 10°C con respecto a la temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN procedente de la etapa a).

10 Así, cuando el corte de cabeza tiene una diferencia de temperatura (ΔT) que es sustancialmente igual o inferior a la del corte MCN del cual procede, dicho corte de cabeza contiene un contenido muy bajo de mercaptanos de recombinación porque estos últimos, que tienen generalmente una temperatura de ebullición superior a la temperatura final del corte de cabeza, se arrastran al corte del fondo.

15 Como se indica en la figura 1, la etapa c) puede realizarse utilizando una columna denominada de redestilación (Rerun Column según la terminología anglosajona) que se ejecuta a reflujo total en la parte inferior y con una extracción discontinua del corte del fondo 15 que contiene los mercaptanos de recombinación. Cabe señalar por otro lado que, en el ejemplo de la figura 1, la columna de fraccionamiento 13 se diseña y ejecuta para realizar de manera
20 concomitante la desgasificación de H_2 (sin reaccionar) y H_2S que se extraen (por la línea 14') por la parte superior de la columna de fraccionamiento y la separación de la gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos 14 que se extrae por una extracción lateral situada próxima, típicamente algunos niveles teóricos por debajo de la parte superior de esta misma columna. Alternativamente, como se representa también en la figura 1, un corte más pesado que el corte de gasolina intermedio MCN puede también utilizarse en la etapa c) para facilitar el
25 arrastre de los mercaptanos de recombinación en la parte inferior de la columna. Este corte más pesado 25 puede mezclarse con el corte intermedio parcialmente desulfurado procedente de la etapa b), o bien inyectarse directamente en la columna 13 por debajo del punto de entrada del corte intermedio parcialmente desulfurado 12. De manera preferida el corte más pesado será una parte del corte HHCN desulfurado, estabilizado o no, reciclado por la línea 25.

30 El flujo extraído de la parte inferior de la columna 13 (a través de la línea 15) puede, o bien alimentar directamente el reactor 16 de la unidad de hidrodesulfuración selectiva, o bien mezclarse con el corte HHCN (procedente de la etapa a) y enviándose la mezcla a la unidad de hidrodesulfuración selectiva. Cuando el flujo extraído de la parte inferior de la columna 13 se envía directamente al reactor de hidrodesulfuración, éste puede inyectarse entre dos lechos catalíticos del reactor 16 de manera que se utiliza como fluido de temple (Quench según la terminología
35 anglosajona). Esta etapa d) de hidrodesulfuración selectiva permite así convertir los compuestos azufrados del corte HHCN y los mercaptanos de recombinación formados en la etapa de hidrodesulfuración b) en H_2S e hidrocarburos. La etapa d) de hidrodesulfuración selectiva se ejecuta en presencia de hidrógeno llevado por la línea 17 y de un catalizador de hidrodesulfuración selectiva que comprende al menos un elemento del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996), al menos un elemento del grupo VIb (grupo 6 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y un soporte. El elemento del grupo VIII se selecciona preferentemente entre el níquel y el cobalto y en particular el cobalto. El elemento del grupo VIb se selecciona preferentemente entre el molibdeno y el tungsteno y de manera muy preferida el molibdeno. El catalizador podrá, por ejemplo, ser un catalizador tal como se describe en las
45 patentes FR2840315, FR2840316, FR2904242 o FR3023184.

La reacción de hidrodesulfuración se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre 200°C y 450°C, bajo una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa. La velocidad espacial líquida está generalmente comprendida entre 0,5 y 20 h^{-1} (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora), preferentemente
50 comprendida entre 1 y 8 h^{-1} . La relación H_2 /corte HHCN que se ajusta en función de los porcentajes de hidrodesulfuración deseados está en el intervalo comprendido entre 50 y 1000 normales m^3 por m^3 en las condiciones estándar.

Preferentemente, la temperatura está comprendida entre 200°C y 400°C, y de manera muy preferida entre 200°C y 350°C. Preferentemente, la presión está comprendida entre 0,5 y 3 MPa. Al final de la etapa d), se extrae de la unidad de hidrodesulfuración selectiva, por la línea 18, un corte de hidrocarburos HHCN desulfurado que presenta típicamente un contenido de azufre total inferior a 30 ppm en peso, preferentemente inferior a 15 ppm en peso.

Este corte de hidrocarburos HHCN desulfurado constituye ventajosamente una base para la formulación de carburante de tipo gasolina sola o en mezcla con el corte de gasolina ligero LCN y/o la gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos.

La figura 2 representa otro modo de realización del procedimiento según la invención que se distingue del de la figura 1 por la realización de una etapa opcional de hidrodesulfuración intermedia cuando la etapa a) permite separar la carga gasolina en tres cortes hidrocarburos mediante la sucesión de dos fraccionamientos en dos cortes. En este caso, un premier fraccionamiento se realiza de manera que se obtengan dos cortes: el corte de gasolina ligero LCN

y un corte de gasolina pesado intermedio HCN. El corte pesado intermedio HCN se desulfura después al menos parcialmente en la etapa opcional de hidrodesulfuración y después fraccionado en la segunda columna de fraccionamiento a fin de obtener el corte de gasolina intermedio MCN y el corte de gasolina pesado HHCN en la parte inferior de esta misma columna.

5 Este modo de funcionamiento presenta la ventaja de desulfurar parcialmente el corte de gasolina pesado intermedio HCN y de permitir así realizar las etapas de hidrodesulfuración b) y d) en unas condiciones de realización menos severas que las necesarias en los mismos reactores en el caso de la Figura 1 a fin de limitar la hidrogenación desolefinas.

10 En referencia a la figura 2, el corte de gasolina pesado intermedio HCN se trata en una unidad de hidrodesulfuración que comprende al menos un reactor 19 equipado de un lecho fijo o móvil de catalizador de hidrodesulfuración. Como para cualquier tratamiento de hidrodesulfuración, el corte HCN se pone en contacto con el hidrógeno y el catalizador.

15 El efluente HCN extraído del reactor 19 está después, conforme a la etapa a) del procedimiento según la invención, fraccionado en la columna 7 para producir el corte de gasolina intermedio MCN y el corte pesado HHCN. Las etapas b) a d) son idénticas a las descritas en referencia a la figura 1.

20 La figura 3 representa otro ejemplo de modo de realización del procedimiento según la invención en el que la etapa d) se realiza en una unidad de hidrodesulfuración selectiva que comprende dos reactores 16 y 24 dispuestos en serie. Tal unidad puede utilizarse con o sin etapa de desgasificación intermedio de H₂S formado en el primer reactor 16 de la serie. Preferentemente la etapa d) se realiza con una etapa desgasificación intermedia de H₂S.

25 Como se indica en la figura 3, el efluente 18 extraído del primer reactor de hidrodesulfuración 16 se envía en una unidad 20 configurada para separar H₂S del efluente 18. En el ejemplo de la figura 3, el efluente 18 se pone en contacto con un gas tal como el hidrógeno (aportado por la línea 26) en una columna de separación de H₂S de la cual se extrae en la parte superior de la columna un flujo gaseoso 21 que contiene el hidrógeno y H₂S y en la parte inferior de columna un efluente 22 depurado en H₂S. Cabe señalar que el flujo gaseoso 21 puede tratarse ventajosamente para separar el hidrógeno de H₂S a fin de producir un flujo de hidrógeno purificado que puede reciclarse en una unidad de hidrodesulfuración, por ejemplo en el primer reactor de hidrodesulfuración 16. Para la etapa de eliminación de H₂S es también posible utilizar, en lugar de una unidad de separación, un dispositivo de absorción que utiliza por ejemplo unas aminas.

35 El efluente 22 depurado en H₂S se envía después en un segundo reactor de hidrodesulfuración 24 en el que se pone en contacto con el hidrógeno (línea 23) y un catalizador de hidrodesulfuración selectiva tal como ya se ha descrito anteriormente a fin de producir un corte de hidrocarburos HHCN de muy bajo contenido de azufre. Cabe señalar que el corte de la parte inferior de la columna de fraccionamiento descrito en la etapa c), puede enviarse hacia la entrada del reactor 16, o bien hacia la entrada del reactor 24 para desulfurarse.

40 Cabe subrayar que la etapa d) puede, por supuesto, emplear una unidad de hidrodesulfuración selectiva que comprende más de dos reactores dispuestos en serie, que se lleva a cabo con o sin etapa de eliminación de H₂S del efluente entre dos etapas sucesivas de hidrodesulfuración.

45 La figura 4 muestra otra forma de realización del procedimiento según la invención en la que la etapa a) de fraccionamiento de la gasolina en tres cortes se efectúa en una sola etapa de fraccionamiento, mediante una columna de destilación de pared dividida o "Divided Wall Column" según la terminología anglosajona. Este tipo de columna se describe en la bibliografía, por ejemplo, en la publicación Chemical Engineering and Processing, 49 (2010) p. 559-580. A título de ejemplo, este tipo de columna permite separar tres productos de volatilidad diferente en una sola columna de fraccionamiento en lugar de utilizar dos columnas en serie, lo que permite ahorrar en coste de energía y de inversiones. Las patentes US 2003/0116474 A1, US 6,927,314 B1 y US 7,947,860 B2 ilustran unas aplicaciones de este tipo de columna para fraccionar unas en al menos 3 cortes.

55 El principio de una columna de pared dividida es instalar en el interior de una columna de fraccionamiento, una pared vertical en una parte mediana vertical de la columna. Esta pared de separación se prolonga entre los lados opuestos de la superficie interior de la columna. Una junta instalada entre la pared vertical y la superficie interior de la columna asegura la estanqueidad de la pared dividida de manera que los fluidos no puedan pasar horizontalmente de un lado al otro de la columna. La pared vertical interior divide la parte central de la columna en dos zonas o cámaras de fraccionamiento paralelas (equivalentes a dos columnas de fraccionamiento). Cada zona de fraccionamiento puede contener unos equipamientos clásicos de puesta en contacto vapor-líquido tales como bandejas, revestimientos o los dos, según el diseño de la columna.

60 En el modo de realización de la figura 4, la columna 27 comprende dos cámaras de fraccionamiento 28 y 28' separadas por una pared vertical de partición 29 dispuestas en una sección central de la columna que se extiende al mismo tiempo sobre una porción de la sección de rectificación y sobre una porción de la sección de agotamiento de la columna. De la columna de destilación de pared dividida 27, se extrae directamente el corte de gasolina ligero

LCN 5 en la parte superior de la columna, el corte de gasolina pesado HHCN 10 en la parte inferior de columna y el corte de gasolina intermedio MCN 8 mediante una extracción lateral situada en una cámara de fraccionamiento 28'.

5 La figura 5 representa un modo de realización alternativo del procedimiento en el que la etapa a) de fraccionamiento en tres cortes se realiza en dos etapas con dos columnas de fraccionamiento de las cuales la segunda columna es una columna de destilación de pared dividida y en la que la etapa c) de fraccionamiento del corte MCN que contiene unos mercaptanos de recombinación se efectúa también en la columna de destilación de pared dividida.

10 En referencia a la figura 5, la carga de gasolina 1, después de la etapa opcional de hidrogenación selectiva se fracciona en una primera columna 4 configurada para separar el corte de gasolina ligero LCN 4 en la parte superior de la columna y el corte de gasolina pesado intermedio HCN 6 en la parte inferior de columna. El corte de gasolina pesado intermedio HCN 6 se envía después en una columna de destilación de pared dividida 30 que comprende dos cámaras de fraccionamiento 31 y 31' que se separan por una pared vertical 32 que se extiende al mismo tiempo sobre toda la sección de rectificación y eventualmente también sobre una parte de la sección de agotamiento de la columna. Unos ejemplos de principio de este tipo de columna se ilustran en las patentes US 5,755,933, US 3,314,879, US 3,412,016.

20 Como se indica en la figura 5, la carga HCN 6 se envía en la cámara de fraccionamiento 31 en la cual se extrae el corte de gasolina intermedio MCN 8 en la parte superior de dicha cámara 31. El corte de gasolina intermedio MCN 8 se desulfura después en el reactor de hidrosulfuración 11, conforme a la etapa b). El efluente 12 procedente del reactor 11 se envía por la línea 33 en la segunda cámara de fraccionamiento 31' de la columna 30 que se utiliza para separar los compuestos azufrados de tipo mercaptano a fin de producir una gasolina intermedia MCN de bajo contenido de azufre y de mercaptanos que se extrae en la parte superior de la cámara de fraccionamiento 31'. Los mercaptanos se arrastran entonces en la sección de agotamiento de la cámara 31' y extraídos en mezcla con el corte HHCN en la parte inferior de columna a través de la línea 29. El corte de gasolina pesado HHCN cargada en compuestos azufrados está, según la etapa d), hidrosulfurado a fin de proporcionar un corte HHCN de bajo contenido de azufre.

30 **Ejemplo: Hidrosulfuración de una gasolina FCC según el ejemplo de la figura 1**

La tabla 1 presenta las características de una gasolina FCC tratada por el procedimiento según la figura 1 de la presente invención. En este ejemplo, se presentan unos resultados sin la utilización del reactor de hidrogenación selectiva 2.

35 Una gasolina FRCN se fracciona para obtener un corte de gasolina ligero LCN y un corte de gasolina pesado intermedio HCN. El corte de gasolina pesado intermedio HCN se fracciona después, como se propone según la invención, en un corte de gasolina intermedio MCN y una gasolina pesada HHCN. Los métodos de análisis utilizados para caracterizar las cargas y efluentes son los siguientes:

- 40 • Masa volúmica según el método NF EN ISO 12185
- Contenido de azufre según el método ASTM D2622 para los contenidos superiores a 10 ppm S y ISO 20846 para los contenidos inferiores a 10 ppm S.
- 45 • Destilación según el método CSD destilación simulada «CSD» descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), N° 4, p. 431-438.

El contenido de olefinas, compuestos con alto octanaje, se mide indirectamente mediante el método ASTM D1159, denominado índice de bromo.

50 Tabla 1: Características de los cortes FCC HCN, MCN y HHCN de la Figura 1

	Línea 6 HCN	Línea 8 MCN	Línea 10 HHCN
Masa volúmica a 15°C (g/cm ³)	0,791	0,711	0,82
Contenido de azufre orgánico (ppm S)	1279	481	1543
Contenido de mercaptanos (ppm S)	13	23	10
Destilación simulada			
5% masa destilada (°C)	69	58	100
10% masa destilada (°C)	74	62	111
30% masa destilada (°C)	113	72	140
50% masa destilada (°C)	143	75	162
70% masa destilada (°C)	172	83	182
90% masa destilada (°C)	207	96	208
95% masa destilada (°C)	220	100	218
99,5% masa destilada (°C)	235	104	233

Según el ejemplo de la figura 1, el corte de gasolina intermedio MCN es un corte cuya temperatura al 5% de masa destilada es de 58°C y la temperatura al 95% de masa destilada es de 100°C (puntos determinados según el método de destilación simulada «CSD» descrito en la bibliografía científica (Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), N° 4, p. 431-438). Para este corte de gasolina intermedio MCN, la diferencia de temperatura entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada es por lo tanto de 42°C.

Como se indica en el ejemplo de la figura 1, el corte de gasolina intermedio MCN se mezcla con hidrógeno y tratado en una unidad de hidrodesulfuración selectiva (reactor 11) en presencia de un catalizador CoMo soportado sobre alúmina (HR806 vendido por la compañía Axens). La temperatura es de 240°C, la presión es de 2 MPa, la velocidad espacial líquida (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora) es 4 h⁻¹, la relación H2/corte MCN es de 360 normales litros por litro en las condiciones estándar. Las características del corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado se indican en la tabla 2.

El corte de gasolina pesado HHCN se mezcla con hidrógeno y se trata en una unidad de hidrodesulfuración selectiva (reactor 16) en presencia de un catalizador CoMo soportado sobre alúmina (HR806 vendido por la compañía Axens). La temperatura es de 298°C, la presión es de 2 MPa, la velocidad espacial líquida (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora) es 4 h⁻¹, la relación H2/corte de gasolina intermedia MCN es de 360 normales m³ por m³ en las condiciones estándar. Las características del corte HHCN parcialmente desulfurado se indican en la tabla 2.

El corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado (línea 12) se mezcla con una fracción del corte de gasolina pesado HHCN desulfurado y se envía en una columna de fraccionamiento (13) (según la etapa c) de la invención) de la cual se ha fijado el punto de corte a 100°C. La gasolina MCN parcialmente desulfurada y que tiene un bajo contenido de mercaptanos de recombinación (línea 14) se recupera en la parte superior de la columna de fraccionamiento 13. Las características de la gasolina intermedio (línea 14) después de la estabilización son indicadas en la tabla 2.

Tabla 2: Características de los cortes MCN, gasolina intermedia y HHCN según la Figura 1

	Línea 12 MCN parcialmente desulfurada	Línea 14 Gasolina intermedia estabilizada y desulfurada	Línea 18 HHCN parcialmente desulfurada
Contenido de azufre orgánico total (ppm S)	104	10	10
Contenido de mercaptanos (ppm S)	98	4	8
Índice de bromo (g/100g)	87	87	19

El procedimiento según la invención permite así producir una gasolina intermedia después de las etapas de hidrodesulfuración (etapa b) y de fraccionamiento (etapa c) con bajo contenido de azufre total y con un contenido de mercaptanos inferior a 10 ppm en peso expresado en equivalente azufre, limitando al mismo tiempo la hidrogenación de las olefinas.

Se constata que antes de la etapa de hidrodesulfuración, el corte de gasolina intermedio MCN tiene un contenido de azufre orgánico total de 481 ppm en peso azufre de los cuales 13 ppm en peso de azufre de mercaptanos. El efluente MCN después de la etapa de desulfuración presenta un contenido de azufre orgánico total de 104 ppm azufre cuya mayor parte está debajo de mercaptanos de recombinación (98 ppm azufre).

Gracias a la etapa c) de fraccionamiento que se realiza juiciosamente a fin de recuperar una gasolina intermedia con un intervalo de destilación estrecho, se obtiene una gasolina intermedia que es al mismo tiempo de bajo contenido de azufre orgánico total (10 ppm en peso azufre) y de mercaptanos (4 ppm en peso de azufre). El procedimiento según la invención permite así responder a dos obligaciones, a saber, proporcionar un corte de gasolina de bajo contenido de mercaptanos (de recombinación) y con una pérdida de octanaje limitada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de una gasolina que contiene unos compuestos azufrados, unas olefinas y unas diolefinas, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

5 a) se fracciona la gasolina a fin de recuperar al menos un corte de gasolina intermedio MCN que comprende unos hidrocarburos y cuya diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada es inferior o igual a 60°C;

10 b) se desulfura el corte de gasolina intermedio MCN solo y en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 160 y 450°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte de gasolina intermedio MCN
15 parcialmente desulfurado; y

c) se fracciona en una columna de fraccionamiento el corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado que no ha sufrido ningún tratamiento catalítico posterior a la etapa b) a fin de recuperar en la parte superior de la columna una gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptano y en la parte inferior de columna un corte hidrocarburos que contiene unos compuestos azufrados de los cuales unos mercaptanos.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que:

a) se fracciona la gasolina en al menos:

- 25 • un corte de gasolina ligero LCN;
- un corte de gasolina intermedio MCN que comprende unos hidrocarburos y cuya diferencia de temperatura (ΔT) entre los puntos al 5% y al 95% de masa destilada es inferior o igual a 60°C; y
- 30 • un corte de gasolina pesado HHCN que contiene unos hidrocarburos;

b) se desulfura el corte de gasolina intermedio MCN solo y en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 160 y 450°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte de gasolina intermedio MCN al
35 menos parcialmente desulfurado;

c) se fracciona en una columna de fraccionamiento el corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado que no ha sufrido ningún tratamiento catalítico posterior a la etapa b) a fin de recuperar en la parte superior de la columna una gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptano y en la parte inferior de columna un corte hidrocarburos que contiene unos compuestos azufrados de los cuales unos mercaptanos;

40

d) se desulfura el corte de gasolina pesado HHCN solo o en mezcla con el corte hidrocarburo del fondo procedente de la etapa c) en presencia de un catalizador de hidrodesulfuración y de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C, a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm³/m³ y 1000 Nm³/m³ a fin de producir un corte pesado HHCN al menos parcialmente desulfurado.

45

50

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el corte de gasolina intermedio MCN presenta una diferencia de temperatura (ΔT) entre las temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada, que está comprendida entre 20°C y 60°C y de manera más preferida comprendida entre 25 y 40°C.

55

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, en el que la etapa a) se realiza en dos etapas de fraccionamiento:

a1) se fracciona la gasolina en un corte de gasolina ligero LCN y un corte de gasolina pesado intermedio HCN;

60

a2) se fracciona el corte de gasolina pesado intermedio HCN en al menos un corte de gasolina intermedio MCN y un corte de gasolina pesado HHCN.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se desulfura el corte de gasolina pesado intermedio HCN procedente de la etapa a1) antes de la etapa de fraccionamiento a2).

65

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 3, en el que la etapa a) se realiza en una sola etapa de fraccionamiento.
- 5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa a) se efectúa en una columna de destilación de pared dividida.
8. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la etapa a2) se efectúa en una columna de destilación de pared dividida y en el que el corte de gasolina intermedio MCN parcialmente desulfurado procedente de la etapa b) se fracciona en dicha columna de destilación de pared dividida.
- 10
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el corte de gasolina intermedio MCN de la etapa a) presenta unas temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada que están comprendidas respectivamente entre 50 y 68°C y comprendidas entre 88 y 110°C.
- 15
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos procedente de la etapa c) a una diferencia de temperatura (ΔT) entre las temperaturas que corresponden al 5% y al 95% de la masa destilada que es igual a la diferencia de temperatura (ΔT) del corte de gasolina intermedio MCN procedente de la etapa a).
- 20
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la gasolina intermedia de bajos contenidos de azufre y de mercaptanos procedente de la etapa c) presenta una temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada que es inferior al máximo de 10°C con respecto a la temperatura que corresponde al 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN de la etapa a).
- 25
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 11, en el que la etapa d) utiliza un primer y un segundo reactor de hidrodesulfuración dispuestos en serie.
- 30
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el efluente procedente del primer reactor de hidrodesulfuración sufre una etapa de separación de H₂S antes de tratarse en el segundo reactor de hidrodesulfuración.
- 35
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 13, en el que se recicla a la etapa c) una parte del corte de gasolina pesado HHCN desulfurado procedente de la etapa d).
- 40
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que antes de la etapa a) la gasolina se trata en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación selectiva a fin de hidrogenar unas diolefinas y realizar una reacción de aumento de peso de una parte de los compuestos azufrados, estando la etapa a) realizada a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C, a una presión comprendida entre 1 y 5 MPa, con una velocidad espacial líquida comprendida entre 0,5 y 20 h⁻¹ y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en normales m³ por hora y el caudal de carga a tratar expresado en m³ por hora en las condiciones estándar comprendidas entre 2 Nm³/m³ y 100 Nm³/m³.

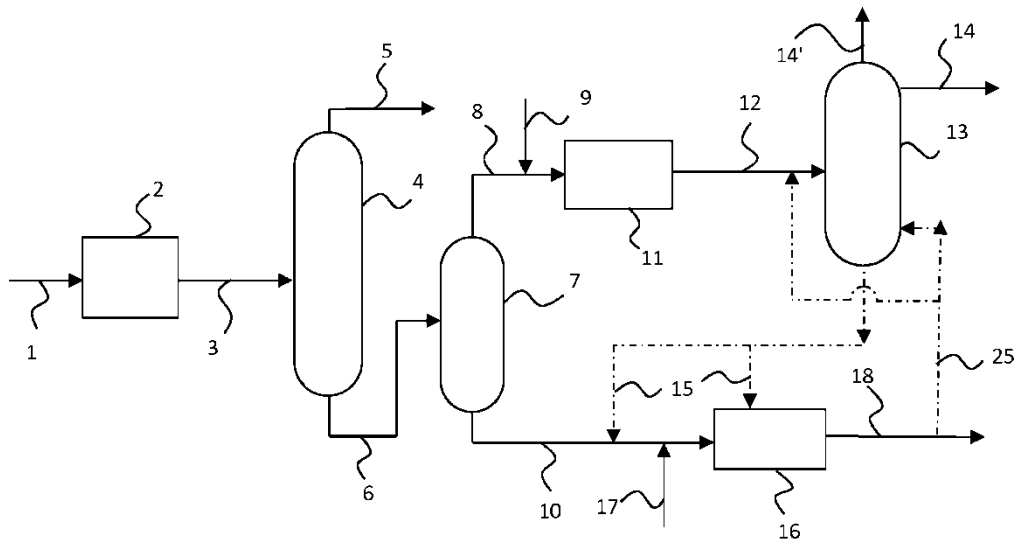


Fig. 1

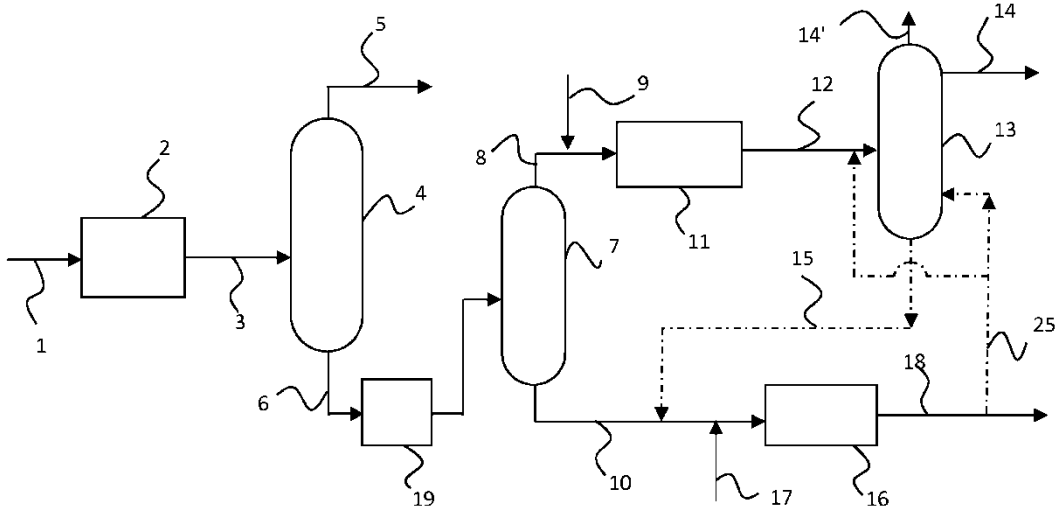


Fig. 2

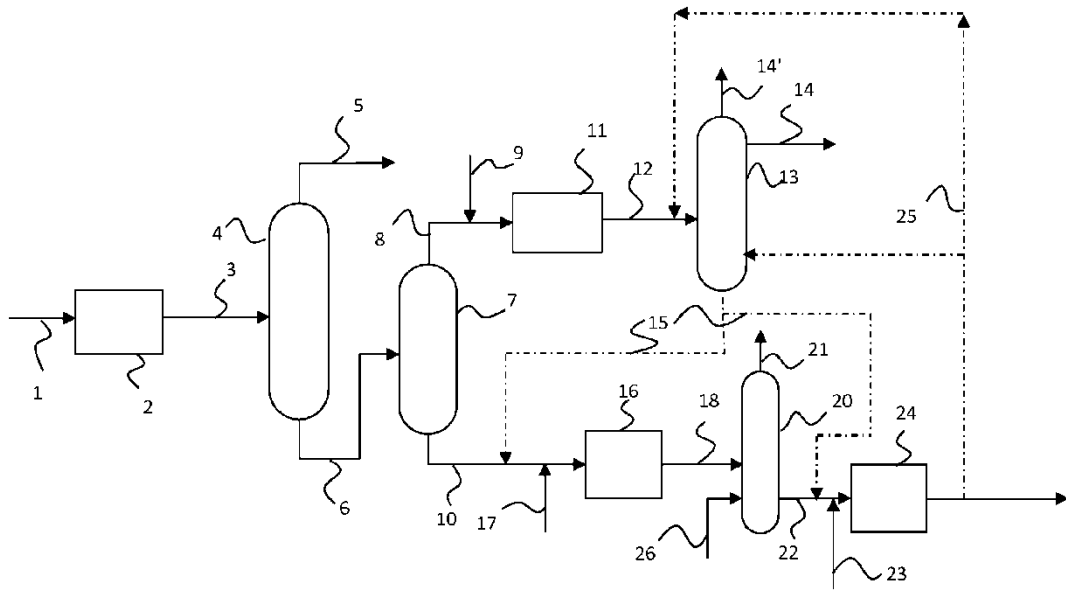


Fig. 3

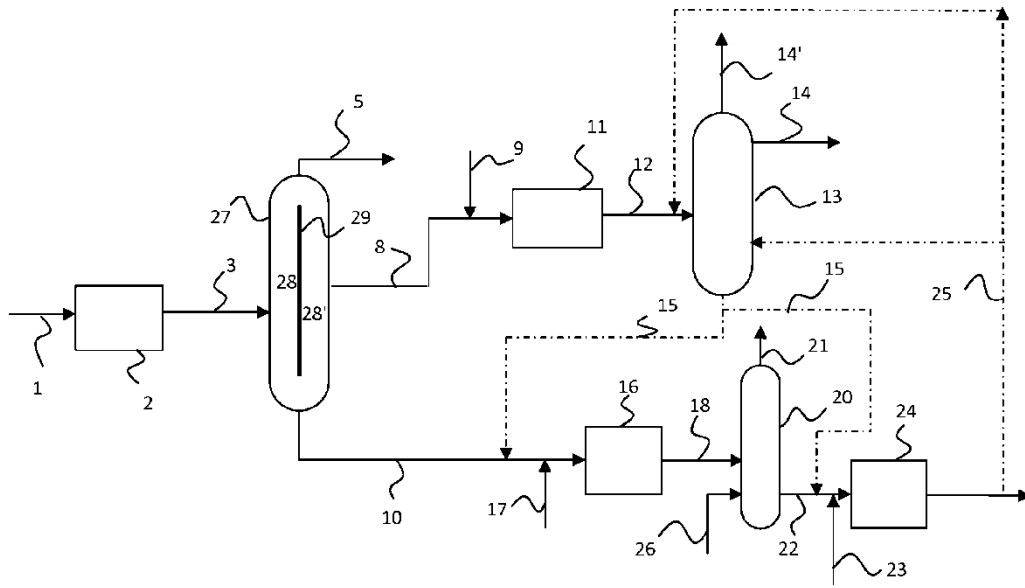


Fig. 4

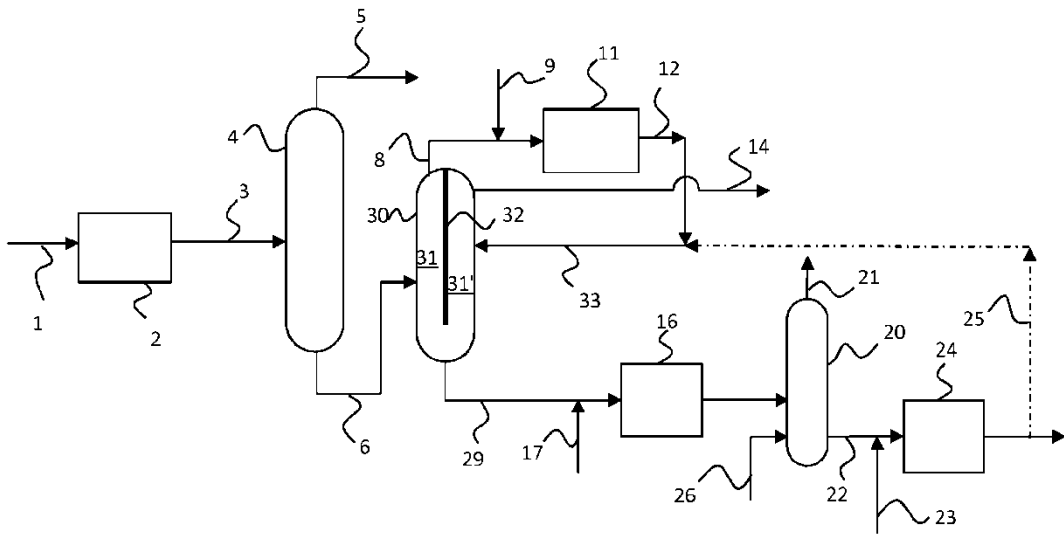


Fig. 5