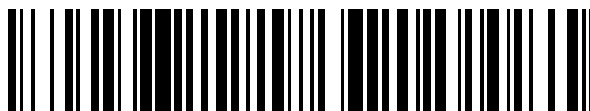


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 652**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/02** (2006.01)  
**C10G 45/32** (2006.01)  
**C10G 65/06** (2006.01)  
**B01D 19/00** (2006.01)  
**C10G 7/02** (2006.01)  
**B01D 3/40** (2006.01)  
**C10G 11/18** (2006.01)  
**C10G 65/02** (2006.01)  
**C10G 45/08** (2006.01)  
**C10L 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2017 E 17189530 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3299441**

54 Título: **Proceso de tratamiento de una gasolina por separación en tres cortes**

30 Prioridad:

**26.09.2016 FR 1659016**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.08.2019**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)**  
**1 & 4 avenue de Bois-Préau**  
**92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**GOMEZ, ADRIEN;**  
**LOPEZ GARCIA, CLÉMENTINA;**  
**LEFLAIVE, PHILIBERT;**  
**PUCCI, ANNICK y**  
**GODARD-PITHON, MARIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 722 652 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

Proceso de tratamiento de una gasolina por separación en tres cortes.

5 La presente invención se refiere a un proceso para reducir el contenido de compuestos de azufre de una gasolina de tipo olefínico para producir la llamada gasolina desulfurada, mientras que limita la pérdida de octano inducida por la hidrogenación de olefinas y reduce costos de utilidad e inversión.

Estado de la técnica

10 La producción de gasolinas que cumplen con los nuevos estándares ambientales requiere que su contenido de azufre se reduzca sustancialmente a valores que generalmente no excedan de 50 ppm (mg/kg), y preferiblemente sean inferiores a 10 ppm.

15 También se sabe que las gasolinas de conversión, y más particularmente las del craqueo catalítico, que pueden representar del 30 al 50% del conjunto de gasolinas, presentan altos contenidos de olefinas y de azufre.

20 El azufre presente en las gasolinas es atribuible, por esta razón, casi al 90% a las gasolinas de los procesos de craqueo catalítico, que se denominará de ahora en más gasolina de FCC ("Fluid Catalytic Cracking", según la terminología anglosajona, que puede traducirse por "craqueo catalítico en un lecho fluidizado"). Las gasolinas de FCC constituyen así la carga preferida del proceso de la presente invención.

25 Entre las posibles vías para producir combustibles con un bajo contenido de azufre, la que se ha adoptado ampliamente consiste en tratar específicamente las bases de gasolina ricas en azufre mediante procesos de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno y de un catalizador. Los procesos tradicionales desulfuran las gasolinas de una manera no selectiva mediante la hidrogenación de una gran parte de las monoolefinas, lo que genera una fuerte pérdida en el índice de octano y un alto consumo de hidrógeno. Los procesos más recientes, como el proceso Prime G+ (marca registrada), permiten desulfurar las gasolinas de craqueo ricas en olefinas, al tiempo que limitan la hidrogenación de las monoolefinas y, en consecuencia, la pérdida de octano y el alto consumo de hidrógeno resultante. Tales procesos se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP 1077247 y EP 1174485.

35 Como se describe en las solicitudes de patente EP 1077247 y EP 1800748, es ventajoso llevar a cabo, antes de la etapa de hidrotatamiento, una etapa de hidrogenación selectiva de la carga por tratar. Esta primera etapa de hidrogenación consiste esencialmente en hidrogenar selectivamente las diolefinas, mientras que al mismo tiempo transforma los compuestos saturados de azufre livianos (al aumentar su peso molecular). Estos compuestos de azufre pueden tener un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del tiofeno, como metanotiol, etanotiol, propanotiol y sulfuro de dimetilo. Por fraccionamiento de la gasolina resultante de la etapa de hidrogenación selectiva, se produce un corte de gasolina desulfurada liviana (o LCN para "Light Cracked Naphtha", de acuerdo con la terminología anglosajona), compuesta predominantemente por monoolefinas de 5 o 6 átomos de carbono sin pérdida de octano, que puede ser objeto de una valoración en el pool de gasolina para la formulación de combustible para vehículos. En condiciones operativas específicas, esta hidrogenación lleva a cabo selectivamente la hidrogenación, al menos parcial o incluso completa, de las diolefinas presentes en la carga por tratar con compuestos monoolefínicos, que tienen un mejor índice de octano. Otro efecto de la hidrogenación selectiva es evitar la desactivación progresiva del catalizador de hidrodesulfuración selectiva y/o evitar un taponamiento progresivo del reactor debido a la formación de gomas de polimerización en la superficie de los catalizadores o en el reactor. De hecho, los compuestos poliinsaturados son inestables y tienden a formar gomas por polimerización.

50 La solicitud de patente EP 2161076 describe un proceso de hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados, y más particularmente diolefinas, que hace posible aumentar conjuntamente el peso de los compuestos de azufre livianos tales como mercaptanos o sulfuros. Este proceso utiliza un catalizador que contiene al menos un metal del grupo VIb y al menos un metal no noble del grupo VIII depositado sobre un soporte poroso.

55 La obtención de una gasolina con un contenido de azufre muy bajo, típicamente con un contenido de menos de 10 ppm en peso según lo requerido en Europa, también requiere al menos una etapa de hidrodesulfuración que consiste en convertir los compuestos orgánicos de azufre en H<sub>2</sub>S. Sin embargo, si esta etapa no se controla correctamente, puede conducir a la hidrogenación de una parte importante de las monoolefinas presentes en la gasolina y, como resultado, se produce una fuerte disminución en el índice de octano de la gasolina, así como el consumo excesivo de hidrógeno. Otro problema encontrado durante la etapa de hidrodesulfuración es la formación de compuestos de tipo mercaptano que resultan de la reacción de adición del H<sub>2</sub>S formado en el reactor de hidrodesulfuración en las monoolefinas presentes en la carga de la gasolina. Los mercaptanos mencionados, de fórmula química R-SH, donde R es un grupo alquilo, también se denominan tioles recombinantes o mercaptanos y generalmente representan entre el 20% y el 80% en peso del azufre residual en las gasolinas desulfuradas.

65 Con el fin de limitar estas desventajas, en la bibliografía se describen diferentes soluciones para desulfurar las gasolinas de craqueo mediante la combinación de etapas de hidrodesulfuración y de eliminación de los mercaptanos

recombinantes mediante una técnica que se selecciona juiciosamente para evitar la hidrogenación de las monoolefinas presentes, a fin de preservar el índice de octano (véanse, por ejemplo, los documentos US 7.799.210, US 6.960.291, US 6.387.249 y US 2007/114156).

5 Sin embargo, parece que si estas combinaciones que implementan una etapa final de eliminación de mercaptanos recombinantes son particularmente adecuadas cuando se busca un contenido de azufre muy bajo, estas pueden ser muy costosas cuando la cantidad de mercaptanos que se eliminará es alta; de hecho, esto requiere, por ejemplo, un alto consumo de adsorbente o disolvente.

10 Entre las soluciones propuestas en la bibliografía para producir gasolinas con contenido reducido de azufre, algunas proponen la separación por destilación del corte amplio de gasolina resultante de un proceso de craqueo (o FRCN para "Full Range Cracked Naphtha", de acuerdo con la terminología anglosajona). La destilación tiene el objetivo en ciertas patentes (por ejemplo, las patentes EP 1077247 y WO 02/072738) de obtener 2 cortes: un corte liviano (LCN) y un corte pesado (HCN o "Heavy Cracked Naphtha", según la terminología anglosajona). La gasolina de FRCN  
15 puede tratarse corriente arriba de la destilación, por ejemplo, mediante un proceso que permite la hidrogenación selectiva de las diolefinas de la gasolina y/o permite la ponderación de los compuestos de azufre livianos, de modo que después de la operación de destilación, estos compuestos de azufre se recuperan en el corte pesado de HCN. Los compuestos de azufre del corte pesado luego se eliminan de la gasolina mediante varios procesos, por ejemplo, mediante hidrodeshulfuración catalítica realizada con uno o más reactores.

20 Otra solución consiste en llevar a cabo la hidrodeshulfuración catalítica de la carga de gasolina en dos etapas de hidrodeshulfuración con una etapa intermedia de separación del H<sub>2</sub>S formado en la primera etapa. Dicha solución se ilustra, por ejemplo, en las patentes EP 1174485 y US 7.785.461.

25 Las patentes también se refieren a soluciones que combinan la separación en un corte pesado y un corte liviano y una hidrodeshulfuración catalítica llevada a cabo con dos reactores con la separación del H<sub>2</sub>S formado en la primera etapa. En este caso, la separación del corte liviano puede llevarse a cabo corriente arriba de las dos etapas de hidrodeshulfuración que se ilustran en la patente EP 1354930, donde solo el corte pesado se desulfura, o entre las dos etapas de hidrodeshulfuración, donde en la primera etapa se trata luego el corte grande de gasolina de un proceso de craqueo (o FRCN para "Full Range Cracked Naphtha", de acuerdo con la terminología anglosajona), el  
30 segundo solo es el corte pesado. Los ejemplos de esta última solución se ilustran en particular en los documentos US 6.913.688 y US 7.419.586.

Otras soluciones implican la separación por destilación de la gasolina de corte grande de FRCN además de dos  
35 cortes para producir una gasolina con un contenido reducido de azufre o incluso un contenido muy bajo de azufre, del orden de 10 ppm en peso. En este tipo de procesos, los cortes obtenidos se tratan por separado o en parte juntos para eliminar el azufre orgánico de al menos una porción de los cortes obtenidos, con el objetivo de obtener una gasolina desulfurada después de mezclar todos o al menos una parte de los cortes tratados.

40 Por ejemplo, el documento US 2004/188327 describe un método para reducir el contenido de azufre de una gasolina de FCC al separar la gasolina de FRCN mediante una operación de destilación en tres cortes: un corte liviano, un corte intermedio y un corte pesado. El corte pesado se desulfuró y el efluente se combinó con el corte intermedio, desulfurando el conjunto durante una segunda etapa de hidrodeshulfuración. Se especifica que los mercaptanos contenidos en el corte liviano pueden eliminarse por tioeterificación corriente arriba de la separación en tres cortes, o  
45 por un tratamiento cáustico corriente abajo.

La patente US 6.103.105 describe un proceso similar, donde la gasolina de FRCN (Full Range Cracked Naphtha) también se separa en tres cortes mediante una operación de destilación. Se especifica que el corte liviano representa entre el 50 y el 80% de la gasolina y que el corte pesado representa entre el 5 y el 20% de la gasolina de FRCN. También se especifica 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 primer lecho catalítico y el corte intermedio se agrega entre los dos lechos para lograr un tratamiento conjunto con el corte pesado parcialmente desulfurado del primer lecho en el segundo lecho catalítico. Los autores indican una eliminación casi total de azufre, así como una hidrogenación casi total de las olefinas del corte pesado.

55 La patente FR 2807061 también describe un proceso de desulfuración de gasolina que comprende una etapa de hidrogenación selectiva seguida de separación en al menos tres fracciones. La fracción más liviana está prácticamente exenta de azufre. La fracción más pesada se trata al menos una vez para desulfurar los compuestos de azufre insaturados en el corte. La fracción intermedia se caracteriza por un contenido en olefinas y compuestos aromáticos relativamente bajo. Este corte experimenta parcial o completamente al menos una etapa de desulfuración y desnitrógenación seguida de un reformado catalítico.

60 La patente US 9.260.672 describe un proceso para producir una gasolina con una baja pérdida del índice de octano. Según los inventores, después de la saturación de las diolefinas, la gasolina de FRCN se separa por destilación en un corte liviano de punto final 70°C, un corte intermedio (70-90°C) y un corte pesado (90-210°C). Los mercaptanos del corte liviano se eliminan con un tratamiento cáustico en un equipo conocido como CFC (o "Continuous Film

Contactador" de acuerdo con la terminología anglosajona). El corte pesado, que contiene compuestos de azufre principalmente tiofénicos, se desulfura mediante un proceso de hidrodesulfuración catalítica o de adsorción reactiva. El corte intermedio se puede enviar a una unidad de isomerización o reformado catalítico. Opcionalmente, el corte intermedio puede tratarse juntamente con el corte liviano en un equipo de CFC para reducir el contenido de mercaptanos, o este corte puede tratarse juntamente con el corte pesado. Este proceso no proporciona un tratamiento de desulfuración separado para el corte intermedio.

La solicitud de patente US 2004/0195151 describe un proceso para la desulfuración selectiva de gasolina de FRCN. La gasolina de FRCN se introduce en una columna de destilación reactiva que permite realizar, a la vez, un tratamiento de tioeterificación de los mercaptanos contenidos en la carga y una separación en un corte liviano, un corte intermedio y un corte pesado. El corte intermedio se retira mediante una extracción lateral y se trata en un reactor de desulfuración.

La solicitud de patente estadounidense 2014/0054198 describe un proceso para reducir el contenido de azufre de una corriente de hidrocarburos, que comprende poner en contacto una gasolina de 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 de FRCN se fracciona luego en una fracción liviana, una fracción intermedia y una fracción pesada. La fracción pesada se desulfura en un proceso de hidrodesulfuración catalítica. La fracción intermedia se mezcla con hidrógeno y una fracción de gasóleo para formar una mezcla que se pone en contacto con un catalizador en un reactor de hidrodesulfuración y luego se separa para obtener la fracción intermedia desulfurada y recuperar la fracción de gasóleo que se recicla en el proceso y opcionalmente se purga. El documento FR 2 811 328 describe un proceso de desulfuración de un corte de gasolina.

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un proceso de desulfuración de una gasolina olefínica que comprende un fraccionamiento en tres cortes que es capaz de producir, limitando la pérdida de índice de octano, una gasolina con un bajo contenido de azufre total, típicamente, inferior a 30 ppm, o incluso más preferiblemente, inferior a 10 ppm en peso y con un contenido muy bajo de mercaptanos recombinantes.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de tratamiento de una gasolina que contiene compuestos de azufre, olefinas y diolefinas, que comprende al menos las siguientes etapas:

a) se fracciona la gasolina para recuperar un corte de gasolina liviano de LCN y un primer corte de gasolina pesado HCN;

b) se lleva a cabo una primera etapa para desulfurar el primer corte de gasolina pesado con HCN 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, a una velocidad del líquido comprendida entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en m<sup>3</sup> normales por hora y el caudal de carga por tratar expresado en m<sup>3</sup> por hora en condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> para producir un primer efluente de desulfuración;

c) se condensa parcialmente el primer efluente de desulfuración de la etapa b) para producir una fase gaseosa que consiste esencialmente en hidrógeno y H<sub>2</sub>S y una fase de hidrocarburo líquido HCN que comprende H<sub>2</sub>S disuelto;

d) se separa la fase de hidrocarburo líquido HCN en un corte de gasolina intermedio MCN y un segundo corte de gasolina pesado HHCN;

e) se lleva a cabo una segunda etapa de desulfuración del segundo corte de gasolina pesado HHCN 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, a una velocidad del líquido comprendida entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en m<sup>3</sup> normales por hora y el caudal de carga por tratar expresado en m<sup>3</sup> por hora en condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> para producir un segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada,

en donde el proceso comprende:

- una etapa c') en la que el H<sub>2</sub>S disuelto se separa de la fase de hidrocarburo líquido HCN resultante de la etapa c) para producir una fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto y dicha fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto que se trató en la etapa d), o

- una etapa d') en la que el H<sub>2</sub>S disuelto se separa del corte de gasolina intermedio MCN resultante de la etapa d) para producir un corte de gasolina intermedio MCN con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto.

El proceso de acuerdo con la invención aborda la problemática de desulfurar una gasolina olefínica al tiempo que limita la hidrogenación de olefinas y reduce el contenido de mercaptanos recombinantes en los efluentes

desulfurados, gracias a la combinación de las etapas mencionadas anteriormente. Por lo tanto, la etapa a) se lleva a cabo para separar un corte de gasolina liviano con un alto índice de octano y un contenido reducido de compuestos de azufre sin involucrar una reacción catalítica de hidrodesulfuración que conduciría a la hidrogenación de una parte de las olefinas. La etapa b) realiza una desulfuración parcial del corte de gasolina de HCN (complementaria al corte de LCN) durante la cual se forman mercaptanos recombinantes a partir de la reacción de las olefinas con el H<sub>2</sub>S formado. La etapa d) contribuye a la eficiencia del proceso gracias a la separación del corte de gasolina de HCN parcialmente desulfurada, operada juiciosamente, en un corte de gasolina intermedio MCN con bajo contenido de azufre y un segundo corte de gasolina pesado HHCN que contiene compuestos de azufre orgánico, incluidos los mercaptanos recombinantes que tienen temperaturas de ebullición más altas que las de las olefinas de las que se derivan. La etapa e) de desulfuración del segundo corte de gasolina pesado HHCN, que puede operarse en condiciones más estrictas que las de la etapa b) en la medida en que las fracciones más ricas en olefinas se hayan separado previamente, permite realizar un tratamiento en profundidad para proporcionar un efluente con bajo contenido de azufre.

El proceso de acuerdo con la invención también comprende una etapa de separación del H<sub>2</sub>S que se produce durante la etapa b) de desulfuración y una parte de la cual se encuentra disuelta en la fase de hidrocarburo líquido resultante de la etapa c). Esta etapa de separación tiene como objetivo proporcionar un corte de gasolina pesado HHCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S que luego se puede tratar en la etapa de desulfuración e). La separación del H<sub>2</sub>S se puede llevar a cabo directamente en la fase de hidrocarburo líquido HCN resultante de la etapa c) (etapa c'). Alternativamente, el proceso de acuerdo con la invención comprende una etapa de separación de H<sub>2</sub>S (etapa d') que se lleva a cabo después de la etapa d) de separación de la fase de hidrocarburo líquido HCN en un corte de gasolina intermedio MCN (y que también contiene H<sub>2</sub>S) y un segundo corte de gasolina pesado HHCN más pesado que el corte de MCN. Esta etapa d') se realiza, por lo tanto, en el corte de gasolina intermedio MCN que contiene la mayoría del H<sub>2</sub>S formado. Por ejemplo, la etapa d') consiste en enviar a una columna de extracción el corte intermedio de MCN y un gas para impulsar el H<sub>2</sub>S disuelto presente en el corte de gasolina de MCN. La etapa d') también puede implementar una columna de estabilización que permite separar en la parte superior de la columna un corte de hidrocarburo C<sub>4</sub>- que contiene H<sub>2</sub>S y un corte de MCN estabilizado en el fondo de la columna.

La etapa a) se lleva a cabo de manera que el punto de ebullición final del corte de gasolina liviano proporcione un corte de gasolina liviano de LCN con bajo contenido de azufre (el contenido total de azufre típicamente inferior a 30 ppm en peso y preferiblemente inferior a 10 ppm en peso), sin requerir una etapa de hidrodesulfuración ulterior.

Preferiblemente, la fracción de gasolina intermedia MCN tiene una diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre el 5% y el 95% de la masa destilada que es inferior a 75°C (determinada de acuerdo con el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438). Preferiblemente, la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre el 5% y el 95% de la masa destilada está comprendida entre 20 y 65°C. El corte de gasolina intermedio MCN puede contener hidrocarburos que tienen de 5 a 8 átomos de carbono y mayormente hidrocarburos con 6 átomos de carbono.

De acuerdo con la invención, las etapas c') o d') se llevan a cabo mediante extracción con un gas. Por ejemplo, el gas de extracción es hidrógeno, nitrógeno o vapor de agua.

De modo alternativo, las etapas c') o d') se realizan mediante un método de absorción.

De acuerdo con otra realización del proceso, las etapas c') o d') se llevan a cabo en una columna de estabilización configurada para separar una fase de hidrocarburo C<sub>4</sub>- que contiene H<sub>2</sub>S y una fase de hidrocarburo líquido HCN (estabilizada) de bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto, donde dicha fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto se trató en la etapa d).

De acuerdo con otra realización, las etapas c') y d) se realizan de manera concomitante en una columna de fraccionamiento configurada para separar:

- una fase gaseosa que contiene esencialmente H<sub>2</sub>S que se retira en la parte superior de la columna;
- el corte de gasolina intermedio MCN que se retira del balón de reflujo o lateralmente debajo de la parte superior de la columna;
- el segundo corte de gasolina pesado HHCN, purificado con H<sub>2</sub>S disuelto, que se retira en el fondo de la columna.

En este caso, y preferiblemente, la fracción de gasolina intermedia MCN resultante del fraccionamiento se envía a una columna de estabilización, posiblemente en la que trata el corte de HHCN desulfurado producido en la etapa e).

De acuerdo con la invención, el corte de gasolina intermedio MCN se trata opcionalmente en una etapa f) de hidrodesulfuración. La etapa f) se realiza 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, a una velocidad del líquido comprendida entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en m<sup>3</sup> normales

por hora y el caudal de la carga por tratar expresado en  $m^3$  por hora en condiciones estándar comprendidas entre 50  $Nm^3/m^3$  y 1000  $Nm^3/m^3$ .

5 Preferiblemente, el corte de gasolina intermedio MCN desulfurada resultante de la etapa f) se envía a una columna de estabilización.

10 En una realización alternativa, el corte de gasolina intermedio MCN se trata en un proceso de extracción líquido/líquido o de destilación extractiva o de adsorción para producir un corte de gasolina intermedio MCN con un bajo contenido de compuestos de azufre tiofénicos.

15 Ventajosamente, antes de la etapa a), la gasolina se trata en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación selectiva para hidrogenar al menos parcialmente las diolefinas y realizar una reacción de ponderación de una parte de los compuestos de azufre, llevando a cabo la etapa a) a una temperatura comprendida entre 100 y 190°C, a una presión comprendida entre 1 y 4 MPa, a una velocidad espacial comprendida entre 1 y 20  $h^{-1}$  y con una relación entre caudal de hidrógeno expresado en  $m^3$  normales por hora y el caudal de carga por tratar expresado en  $m^3$  por hora en condiciones estándar comprendidas entre 2  $Nm^3/m^3$  y 100  $Nm^3/m^3$ .

20 Los catalizadores de hidrodesulfuración de las etapas b) y e) comprenden al menos un elemento del grupo VIII, al menos un elemento del grupo VIb y un soporte.

El método de acuerdo con la invención se usa para tratar un corte de gasolina de una unidad de craqueo catalítico o térmico tal como, por ejemplo, una unidad de coquización retardada (o "Delayed Coker" según la terminología anglosajona) o una viscorreducción.

25 Descripción detallada de la invención

Las otras características y ventajas de la invención aparecerán en la lectura de la descripción que sigue, dada solo de modo ilustrativo y no limitativo, y con referencia a las siguientes figuras:

30 - La Figura 1 es un primer diagrama de bloques del proceso de acuerdo con la invención;

- La Figura 2 es un diagrama de bloques de una variante del proceso de acuerdo con la invención;

35 - La Figura 3 es un diagrama de bloques de otra variante del proceso de acuerdo con la invención.

En general, los elementos similares se denotan mediante referencias idénticas en las figuras.

Descripción de la carga:

40 El proceso de acuerdo con la invención hace posible tratar cualquier tipo de corte de gasolina olefínica que contenga azufre cuyo intervalo de puntos de ebullición se extienda típicamente desde aproximadamente los puntos de ebullición de los hidrocarburos con 2 o 3 átomos de carbono (C2 o C3) hasta aproximadamente 250°C, de preferencia, desde aproximadamente los puntos de ebullición de los 2 o 3 átomos de carbono (C2 o C3) hasta aproximadamente 220°C, de mayor preferencia, desde aproximadamente los puntos de ebullición de hidrocarburos con 4 átomos de carbono hasta aproximadamente 220°C. El proceso de acuerdo con la invención también puede tratar cargas que tengan puntos finales inferiores a los mencionados anteriormente tales como, por ejemplo, un corte de C5-200°C o C5-160°C.

50 El proceso de acuerdo con la invención hace posible tratar, preferiblemente, un corte de gasolina resultante de una unidad de craqueo catalítico o térmico tal como, por ejemplo, una unidad de coquización retardada (o "Delayed Coker" según la terminología anglosajona) o de viscorreducción. También es posible una carga resultante de la mezcla de cortes de estas fuentes diferentes. En particular, el corte de gasolina del proceso de acuerdo con la invención se deriva de una unidad de craqueo catalítico cuya carga se trata previamente o funciona para aumentar el rendimiento máximo de propileno. En este último caso, el modo de operación de la unidad de craqueo catalítico se caracteriza típicamente por condiciones de operación severas (alta temperatura y alta relación de catalizador a carga), por el uso de un catalizador que comprende una zeolita con selectividad de forma (por ejemplo, de estructura cristalina MFI), con un posible reciclaje de una parte del corte de gasolina producido o un oligómero de corte C4 en la unidad de craqueo catalítico, esta corriente de reciclaje puede tratarse ya sea al mismo tiempo que la carga (coprocesamiento de acuerdo con la terminología anglosajona) o en un reactor dedicado para separar las condiciones de craqueo de la carga pesada y las del flujo reciclado (denominado proceso de dos tubos verticales).

60 El contenido de azufre de cortes de gasolina producidos por craqueo catalítico (FCC) o no catalítico depende del contenido de azufre de la carga tratada, de la presencia o ausencia del tratamiento previo de la carga, así como el punto final del corte. En general, los contenidos de azufre de la totalidad de un corte de gasolina, en particular los que provienen de la FCC, son superiores a 100 ppm en peso y la mayor parte del tiempo son superiores a 500 ppm en peso. Para las gasolinas con puntos finales superiores a 200°C, los contenidos de azufre a menudo son

superiores a 1000 ppm en peso, incluso pueden alcanzar, en ciertos casos, valores del orden de 4000 a 5000 ppm en peso.

Por ejemplo, las gasolinas de las unidades de craqueo catalítico (FCC) contienen, en 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, entre ellos, generalmente menos de 300 ppm de mercaptanos. Los mercaptanos generalmente se concentran en las fracciones livianas de la gasolina y, más precisamente, en la fracción cuya temperatura de ebullición es inferior a 120°C.

Las especies de azufre contenidas en las cargas tratadas por el proceso de la invención pueden ser mercaptanos o compuestos heterocíclicos, tales como, por ejemplo, tiofenos o alquiltiofenos, o compuestos más pesados como, por ejemplo, benzotiofeno. Estos compuestos heterocíclicos, a diferencia de los mercaptanos, no pueden eliminarse mediante los procesos extractivos. Estos compuestos de azufre se eliminan, en consecuencia, mediante hidrot ratamiento, lo que conduce a su conversión en hidrocarburos y en H<sub>2</sub>S.

Con referencia a la Figura 1, que representa una realización particular de la invención, una carga de gasolina olefínica, por ejemplo, una gasolina de craqueo catalítico descrita anteriormente, se trata en una etapa opcional que lleva a cabo la hidrogenación selectiva de las diolefinas y la conversión (ponderación) de una parte de los compuestos de mercaptano (RSH) presentes en la carga de tioéteres, por reacción con monoolefinas. Típicamente, los mercaptanos que pueden reaccionar durante la etapa opcional de hidrogenación selectiva son los siguientes (lista no exhaustiva): metil mercaptano, etil mercaptano, n-propil mercaptano, isopropil mercaptano, iso-butil mercaptano, tert-butil mercaptano, n-butil mercaptano, sec-butil mercaptano, iso-amil mercaptano, n-amil mercaptano, α-metil-butil mercaptano, α-etilpropil mercaptano, n-hexil mercaptano, 2-mercapto-hexano. Para este propósito, la carga de gasolina FRCN se envía a través de la línea 1 a un reactor 2 catalítico de hidrogenación selectiva que contiene al menos un lecho fijo o móvil de un catalizador para la hidrogenación selectiva de diolefinas y para aumentar los mercaptanos. La reacción de hidrogenación selectiva de diolefinas y el aumento de mercaptanos se lleva a cabo preferiblemente en 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, 76.<sup>a</sup> edición, 1995-1996) y posiblemente al menos un elemento del grupo VIb (grupo 6 de la nueva clasificación periódica Handbook of Chemistry and Physics, 76.<sup>a</sup> edición, 1995-1996) y un soporte. El elemento del grupo VIII se selecciona preferiblemente entre níquel y cobalto y en particular níquel. El elemento del grupo VIb, cuando está presente, se selecciona preferiblemente de molibdeno y tungsteno y muy preferiblemente molibdeno.

El soporte del catalizador se selecciona preferiblemente de alúmina, aluminato de níquel, sílice, carburo de silicio o una mezcla de estos óxidos. Se usan preferiblemente alúmina y, más preferiblemente, alúmina de alta pureza. Según una realización preferida, el catalizador de hidrogenación selectiva contiene níquel con un contenido en peso de óxido de níquel (en forma de NiO) comprendido entre el 4 y el 12%, y molibdeno con un contenido en peso de óxido de molibdeno (en forma de MoO<sub>3</sub>) comprendido entre el 6% y el 18% y una relación molar de níquel/molibdeno comprendida entre 1 y 2,5, depositando los metales sobre un soporte que consiste en alúmina y cuya velocidad de sulfuración de los metales que constituyen el catalizador es superior al 80%.

En la etapa opcional de hidrogenación selectiva, la gasolina por tratar se pone típicamente en contacto con el catalizador a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C, y preferiblemente de entre 80°C y 220°C, e incluso más preferiblemente, de entre 90°C y 200°C, a una velocidad espacial del líquido (LHSV) de entre 0,5 h<sup>-1</sup> y 20 h<sup>-1</sup>, donde la unidad de la velocidad espacial del líquido es el litro de carga por litro de catalizador por hora (l/l.h). La presión está comprendida entre 0,4 MPa y 5 MPa, preferiblemente entre 0,6 y 4 MPa e incluso más preferiblemente entre 1 y 2 MPa. La etapa opcional de hidrogenación selectiva se lleva a cabo típicamente con una relación de H<sub>2</sub>/HC comprendida entre 2 y 100 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de carga, preferiblemente entre 3 y 30 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> de carga.

La carga completa generalmente se inyecta en la entrada del reactor. Sin embargo, puede ser ventajoso en algunos casos inyectar una fracción o la carga completa entre dos lechos catalíticos consecutivos colocados en el reactor. Esta realización hace posible, en particular, continuar operando el reactor si la entrada del reactor está bloqueada por depósitos de polímeros, partículas o gomas presentes en la carga.

Como se indica en la Figura 1, la carga de gasolina olefínica se envía a través de la línea 1 al reactor 2 de hidrogenación selectiva. Un efuyente de bajos contenidos de diolefinas y mercaptanos se retira del reactor 2 a través de la línea 3 y se envía, de acuerdo con la etapa a), a una columna 4 de fraccionamiento (o "splitter" según la terminología anglosajona) configurada para separar la gasolina en dos cortes: un corte de gasolina liviano LCN 5 (o gasolina liviana) y un (primer) corte de gasolina pesado HCN 6 que está constituido por la fracción pesada complementaria de la gasolina liviana LCN. El punto de ebullición final del corte liviano se selecciona de modo que proporcione un corte de gasolina liviano LCN con bajo contenido de azufre (contenido total de azufre típicamente inferior a 30 ppm en peso y preferiblemente inferior a 10 ppm en peso) sin requerir una etapa de hidrodeshulfuración posterior. Por lo tanto, preferiblemente, el corte de gasolina liviano LCN es un corte de hidrocarburos C5<sup>-</sup> (es decir, que contiene hidrocarburos que tienen 5 y menos de 5 átomos de carbono por molécula). El primer corte de gasolina pesado HCN que es preferiblemente un corte C6<sup>+</sup> (es decir, que contiene hidrocarburos que pueden tener 6 y más

de 6 átomos de carbono por molécula) se trata en una etapa b) de hidrodesulfuración selectiva (HDS selectiva). Esta etapa b) tiene como objetivo el uso de un catalizador descrito a continuación y de hidrógeno, para convertir en H<sub>2</sub>S e hidrocarburos una parte de los compuestos de azufre del corte de gasolina pesado HCN.

5 El primer corte de gasolina pesado HCN 6 se pone así en contacto con el hidrógeno suministrado por la línea 7 y un catalizador de HDS selectivo en al menos una unidad 8 de hidrodesulfuración que comprende al menos un reactor en lecho fijo o móvil de catalizador. La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 160°C y 450°C a una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa. La velocidad espacial del líquido está comprendida generalmente entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> (expresado como volumen de líquido por volumen de catalizador por hora), preferiblemente entre 1 y 8 h<sup>-1</sup>. La relación de H<sub>2</sub>/primer corte de gasolina pesado HCN se ajusta en función de las tasas de hidrodesulfuración deseadas en el intervalo comprendido entre 50 y 1000 m<sup>3</sup> normal por m<sup>3</sup> en condiciones estándar. Preferiblemente, la mezcla del primer corte de gasolina pesado HCN con el hidrógeno puesto en contacto con el catalizador en la etapa b) está completamente en la fase de vapor. Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre 200°C y 400°C, y muy preferiblemente entre 200°C y 350°C. Preferiblemente, la presión está 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, 76 edición, 1995-1996) y un soporte. El elemento del grupo VIII se selecciona preferiblemente entre níquel y cobalto y en particular cobalto. El elemento del grupo VIb se selecciona preferiblemente de molibdeno y tungsteno y muy preferiblemente, molibdeno. El catalizador puede ser, por ejemplo, un catalizador como se describe en los documentos FR 2840315, FR 2840316, FR 2904242 o FR 3023184. El soporte del catalizador se selecciona preferiblemente de entre alúmina, aluminato de níquel, sílice y carburo de silicio, o una mezcla de estos óxidos. Se utiliza preferiblemente alúmina.

Se debe tener en cuenta que el hidrógeno provisto por la línea 7 puede ser hidrógeno fresco ("make-up" según la terminología anglosajona), o hidrógeno llamado "de reciclaje" de una etapa del proceso, en detalle de la etapa b). Preferiblemente, el hidrógeno de la línea 7 es hidrógeno fresco. El primer efluente de desulfuración de la etapa b) evacuado a través de la línea 9 se enfría y se condensa parcialmente para producir en el separador 10 (etapa c) dos fases: una fase 11 gaseosa rica en hidrógeno y que contiene una parte del H<sub>2</sub>S producido por la desulfuración en la etapa b) y una fase de hidrocarburo líquido HCN 12 que contiene H<sub>2</sub>S disuelto, compuestos de azufre no convertidos y mercaptanos recombinantes.

35 Como se muestra en la Figura 1, la fase de hidrocarburo líquido HCN 12 que comprende H<sub>2</sub>S disuelto retirado del separador 10 se envía a una etapa de separación del H<sub>2</sub>S disuelto (etapa c')). En la realización de la Figura 1, esta etapa c') se lleva a cabo en una columna 13 de extracción del H<sub>2</sub>S. La fase de hidrocarburo líquido HCN que comprende H<sub>2</sub>S 12 disuelto se pone en contacto con un gas como el hidrógeno suministrado a través de la línea 15 en la columna 13 de extracción del H<sub>2</sub>S de la cual se retira una corriente 14 gaseosa en su parte superior que contiene el gas de extracción y el H<sub>2</sub>S y, en el fondo de la columna, la fase de hidrocarburo líquido HCN con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S 16 disuelto. Debe observarse que, cuando el gas de extracción es hidrógeno, la corriente 14 gaseosa se puede tratar ventajosamente para separar el hidrógeno del H<sub>2</sub>S, a fin de producir una corriente de hidrógeno purificado que puede reciclarse a una unidad de hidrodesulfuración, por ejemplo, en la primera unidad 8 de hidrodesulfuración. Para la etapa de la eliminación del H<sub>2</sub>S, también es posible utilizar, en lugar de una unidad de extracción, un dispositivo de absorción que utilice, por ejemplo, aminas.

La fase de hidrocarburo líquido HCN con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S 16 disuelto, que es preferiblemente un corte C6<sup>+</sup> (es decir, que contiene hidrocarburos que pueden tener preferiblemente 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula), de acuerdo con la etapa d) del proceso, se envía a una columna 17 de fraccionamiento configurada para separar en la parte superior un corte de gasolina intermedio MCN que se retira por la línea 18 y en el fondo, un segundo corte de gasolina pesado HHCN retirado por la línea 19. Dado que la etapa b) es operada para asegurar una alta conversión de compuestos de azufre tiofénicos livianos (principalmente tiofeno y metil tiofenos), el corte de gasolina intermedio MCN obtenida después del fraccionamiento de la etapa d) contiene solo bajos niveles de compuestos de azufre tiofénicos no convertidos. La fracción de gasolina intermedia MCN también se libera de la mayoría de los mercaptanos recombinantes contenidos en el efluente que se formaron durante la etapa b) de hidrodesulfuración, gracias a la etapa d) de fraccionamiento. De hecho, en general, los mercaptanos recombinantes tienen temperaturas de ebullición más altas que las de las olefinas de las que se originan. Por ejemplo, 2-metil-2-penteno (punto de ebullición normal en condiciones normales: 67°C) puede formar un mercaptano recombinante con 5 átomos de carbono como 2-metil-2-pentanotiol (punto de ebullición normal en condiciones normales: 125°C). Esta propiedad se usa así en la etapa d) para producir un corte de gasolina intermedio MCN con bajo contenido de azufre y mercaptanos recombinantes en la medida en que dichos mercaptanos recombinantes, cuya temperatura de ebullición es mayor que la del corte de gasolina intermedio MCN, se introducen en el segundo corte de gasolina pesado HHCN.

65 Para obtener el corte de gasolina intermedio MCN, las condiciones de operación de la columna de fraccionamiento se ajustan para obtener un corte de hidrocarburos cuya diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre las temperaturas



corresponde al 5% y el 95% de la masa destilada que es menor o igual a 75°C, preferiblemente de entre 20°C y 65°C. La temperatura correspondiente al 5% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN está comprendida preferiblemente entre 50°C y 80°C y la temperatura correspondiente al 95% de la masa destilada de la fracción de gasolina media MCN está preferiblemente entre 88°C y 125°C. Por ejemplo, el corte de gasolina intermedio MCN presenta una temperatura correspondiente al 5% de la masa destilada que es igual a 65°C ± 2°C, o igual a 60°C ± 2°C o igual a 55°C ± 2°C. Preferiblemente, el corte de gasolina intermedio MCN tiene una temperatura correspondiente al 95% de la masa destilada que es igual a 120°C ± 2°C, o incluso igual a 115°C ± 2°C. El método utilizado para determinar las temperaturas correspondientes al 5% y al 95% de la masa destilada se describe en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol. 54 (1999), No. 4, pp. 431-438 con el nombre "CSD method" (abreviatura de "Conventional Simulated Distillation" de acuerdo con la terminología anglosajona) y que puede traducirse como "Destilación Simulada Convencional".

En una realización preferida, el corte de gasolina intermedio MCN contiene esencialmente hidrocarburos que tienen de 6 a 7 átomos de carbono y mayormente hidrocarburos con 6 átomos de carbono.

Típicamente, el contenido total de azufre orgánico en el corte de gasolina intermedio MCN recuperada en la parte superior de la columna de fraccionamiento de la etapa d) es inferior 30 ppm en peso, preferiblemente inferior a 15 ppm en peso y más preferiblemente inferior a 10 ppm en peso de azufre total.

De acuerdo con la etapa e) del proceso, el segundo corte de gasolina pesado HHCN se trata mediante hidrodesulfuración. Dicho corte de gasolina, retirado del fondo de la columna 17 a través de la línea 19, se pone en contacto con el hidrógeno suministrado por la línea 23 en al menos una unidad 24 de hidrodesulfuración. Esta etapa e) de hidrodesulfuración selectiva permite así convertir los compuestos de azufre del corte de gasolina pesado HHCN (la mayoría de los mercaptanos recombinantes formados en la etapa b) de hidrodesulfuración) en H<sub>2</sub>S e hidrocarburos. La etapa e) de hidrodesulfuración selectiva se lleva a cabo en presencia de hidrógeno traído por la línea 23 y 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 preferiblemente de níquel y cobalto y en particular cobalto. El elemento del grupo VIb se selecciona preferiblemente de molibdeno y tungsteno y muy preferiblemente, molibdeno. El catalizador puede ser, por ejemplo, un catalizador como se describe en los documentos FR 2840315, FR 2840316, FR 2904242 o FR 3023184. La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 200°C y 450°C, bajo una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa. La velocidad espacial del líquido está comprendida generalmente entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> (expresada como volumen de líquido por volumen de catalizador por hora), preferiblemente entre 1 y 8 h<sup>-1</sup>. La relación de H<sub>2</sub>/corte de HHCN que se ajusta en función de las tasas de hidrodesulfuración deseadas está en el intervalo de 50 a 1000 m<sup>3</sup> normales por m<sup>3</sup> en condiciones estándar.

Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre 200°C y 400°C, y muy preferiblemente entre 200°C y 350°C. Preferiblemente, la presión está entre 0,5 y 3 MPa.

Al final de la etapa e), se retira un segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada de la unidad de hidrodesulfuración selectiva a través de la línea 25, que típicamente tiene un contenido de azufre orgánico inferior a 30 ppm en peso, preferiblemente inferior a 30 ppm en peso, preferiblemente, inferior a 15 ppm en peso e incluso más preferiblemente, inferior a 10 ppm en peso.

Opcionalmente, el corte 18 de gasolina intermedio MCN también se trata en una etapa de hidrodesulfuración. Para este propósito, se pone en contacto con el hidrógeno suministrado por la línea 20 y un catalizador de hidrodesulfuración selectiva en al menos una unidad 21 de hidrodesulfuración que comprende al menos un reactor en lecho fijo o móvil de catalizador (etapa opcional f)). La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 160°C y 450°C, bajo una presión comprendida entre 0,5 y 8 MPa. La velocidad espacial del líquido está comprendida generalmente entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador por hora), preferiblemente entre 1 y 8 h<sup>-1</sup>. La relación de H<sub>2</sub>/corte de gasolina intermedio MCN se ajusta en función de las tasas de hidrodesulfuración deseadas en el intervalo comprendido entre 50 y 1000 m<sup>3</sup> normales por m<sup>3</sup> en condiciones estándar. Preferiblemente, la mezcla del corte de gasolina intermedio MCN con el hidrógeno puesto en contacto con el catalizador en la etapa opcional f) está completamente en la fase de vapor. Preferiblemente, la temperatura está comprendida entre 200°C y 400°C, y muy preferiblemente entre 200°C y 350°C. Preferiblemente, la presión está entre 1 y 3 MPa. El catalizador utilizado en la etapa f) puede ser un catalizador del tipo utilizado para las etapas b) y e). Se debe tener en cuenta que el hidrógeno provisto por la línea 20 puede ser hidrógeno fresco ("make-up" según la terminología anglosajona), o hidrógeno llamado "de reciclaje" proveniente de una etapa del proceso.

El proceso puede comprender una etapa de estabilización de los efluentes de las etapas e) y f) de hidrodesulfuración de los cortes de gasolina HHCN y MCN, respectivamente, para separar la fracción de hidrocarburos livianos C<sub>4</sub> en mezcla con el H<sub>2</sub>S formado durante las etapas de hidrodesulfuración e hidrógeno. De acuerdo con la realización de la Figura 1, los cortes de gasolina intermedios MCN desulfurados de la línea 22 y el segundo corte de gasolina

pesado HHCN desulfurado de la línea 25 se envían en mezcla por la línea 26 a una columna 27 de estabilización desde la cual, en la parte superior de la columna, en la línea 28, se retira la fracción de hidrocarburos C4- mezclada con H<sub>2</sub>S y en el fondo de la columna, una mezcla de gasolinas MCN y HHCN desulfuradas, estabilizada por la línea 29.

5 De modo alternativo, los compuestos de azufre tiofénicos residuales contenidos en el corte de gasolina intermedio MCN se pueden extraer con un disolvente polar adecuado en un proceso de extracción líquido-líquido o destilación extractiva o incluso por adsorción en adsorbentes adecuados (sílices, alúminas, zeolitas) tal como se describe en el documento FR 2 889 539 A1).

10 Los cortes de gasolina livianos LCN y la mezcla de gasolinas MCN y HHCN desulfuradas producidas por el proceso de acuerdo con la invención se usan ventajosamente como bases para la formulación de un combustible de gasolina.

15 De acuerdo con otra realización no representada, el proceso no implementa la etapa c') de separación de H<sub>2</sub>S disuelto en la fase de hidrocarburo líquido HCN, sino que emplea una etapa d') corriente abajo de la etapa d) de separación de los cortes de gasolina intermedios MCN y segundo corte de gasolina pesado HHCN. La etapa d') consiste en eliminar el H<sub>2</sub>S presente en el corte de gasolina intermedio MCN obtenida en la etapa d). Por ejemplo, la etapa d') se lleva a cabo mediante extracción con un gas o empleando una columna de estabilización que separa en la parte superior de una columna una corriente que contiene un corte de hidrocarburos C4- y H<sub>2</sub>S y, en el fondo, un corte de gasolina intermedio MCN estabilizada.

25 La Figura 2 es un diagrama esquemático del proceso de acuerdo con otra realización. Esta realización difiere de la de la Figura 1 por el método de implementación de las etapas c') y d). Con referencia a la Figura 2, la fase de hidrocarburo líquido HCN que comprende H<sub>2</sub>S disuelto, resultante de la etapa c), se envía a través de la línea 12 a una columna 17' de fraccionamiento diseñada y operada de tal manera que realiza las etapas c') y d) de manera concomitante, para separar:

30 • una fase gaseosa que contiene esencialmente H<sub>2</sub>S que se retira en la parte superior de la columna 17' por la línea 14;

• el corte 18 de gasolina intermedio MCN, que se retira lateralmente de unas pocas bandejas debajo de la parte superior de la columna;

35 • el segundo corte 19 de gasolina pesado HHCN, que se retira del fondo de la columna.

La columna 17' puede ser alimentada opcionalmente por la línea 15 con un gas de extracción tal como hidrógeno para mejorar la separación del H<sub>2</sub>S.

40 El corte 18 de gasolina intermedio MCN se puede tratar luego en un reactor de hidrosulfuración como ya se indicó en la Figura 1 (etapa opcional f) y luego se puede estabilizar solo o en mezcla con el segundo corte de gasolina pesado desulfurado HHCN de la etapa e).

45 La Figura 3 muestra una realización alternativa del proceso de acuerdo con la invención en la que las etapas c') y d) se llevan a cabo en forma concomitante en una columna de fraccionamiento de 17" configurada para separar:

• en la parte superior de la columna, una fase gaseosa que contiene hidrocarburos del corte de gasolina intermedio MCN y H<sub>2</sub>S (línea 18');

50 • el segundo corte de gasolina pesado HHCN (bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto) que se retira en el fondo de la columna a través de la línea 19.

55 La fase 18' gaseosa se enfría luego para condensar el corte de gasolina intermedio MCN. Para este fin, dicha fase 18' gaseosa se enfría por medio de la unidad 30 fría y el efluente enfriado se envía a un balón 31 separador para recuperar una corriente 32 gaseosa que contiene esencialmente hidrógeno y H<sub>2</sub>S opcionalmente con hidrocarburos livianos y en el fondo del balón, una fase 18 de hidrocarburo líquido correspondiente al corte de gasolina intermedio MCN. Como se muestra en la Figura 3, una parte 18 de la gasolina intermedia MCN se recicla a la columna 17" de fraccionamiento como líquido de reflujo. La otra parte de la gasolina intermedia MCN puede hidrosulfurarse (de acuerdo con la etapa opcional f) o simplemente estabilizarse. La etapa de estabilización del corte de gasolina intermedio MCN (desulfurada o no) se puede realizar en mezcla con el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada en la columna 27.

Ejemplo 1 Pretratamiento de la carga de gasolina FCC por hidrogenación selectiva

65 La Tabla 1 proporciona las características de una gasolina FRCN tratada por el proceso de acuerdo con la Figura 1 de la presente invención.

La gasolina FCC (línea 1) se trata en el reactor 2 de hidrogenación selectiva en presencia de un catalizador A (etapa opcional). El catalizador A es un catalizador de tipo NiMo en alúmina gamma. Los contenidos de metales son, respectivamente, 7% en peso de NiO y 11% en peso de MoO<sub>3</sub> con respecto al peso total del catalizador, es decir, una relación molar de Ni/Mo de 1,2. La superficie específica del catalizador es de 230 m<sup>2</sup>/g. Antes de su uso, el catalizador A se sulfura a presión atmosférica en un banco de sulfuración bajo una mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> que consiste en un 15% en volumen de H<sub>2</sub>S a 1 L/g·h de catalizador y a 400°C durante dos horas. Este protocolo permite obtener un grado de sulfuración superior al 80%.

La gasolina FRCN (línea 1) se pone en contacto con hidrógeno en un reactor que contiene el catalizador A. Esta etapa del proceso efectúa la hidrogenación selectiva de las diolefinas y la conversión (ponderación) de una parte de los compuestos de mercaptano (RSH) presentes en la carga. El contenido de diolefinas es directamente proporcional al valor del MAV (índice de anhídrido maleico o valor de anhídrido maleico según la terminología anglosajona). Las diolefinas son compuestos indeseables porque son precursores de gomas en las gasolinas.

Las condiciones de operación utilizadas en el reactor de hidrogenación selectiva son: temperatura: 140°C, presión total: 2.5 MPa, relación de volumen de H<sub>2</sub> agregado/carga de gasolina de FRCN: 5 litros normales de hidrógeno por litro de gasolina (vol/vol), velocidad volumétrica por hora (VVH): 3 h<sup>-1</sup>.

Tabla 1: Características de la carga (1) de FRCN y el efluente (3) de hidrogenación selectiva

		Línea 1 FRCN	Línea 3 Efluente de hidrogenación selectiva
Contenido de azufre orgánico	(ppm de peso de S)	978	980
MAV	(mg/g)	12	0,6
Contenido de olefinas	(% en peso)	31%	31%
Destilación simulada			
5% en masa destilada	(°C)	23	23
50% en masa destilada	(°C)	95	95
95% en masa destilada	(°C)	198	198

El efluente (3) de la etapa de hidrogenación selectiva con un bajo contenido de diolefinas conjugadas (MV = 0,6 mg/g) y un bajo contenido de compuestos de azufre livianos (pesados en la etapa de hidrogenación selectiva) se envía a una columna (4) de fraccionamiento según la etapa a) de la presente invención para separar en la parte superior una gasolina (5) liviana LCN y en el fondo de la columna, un primer corte (6) de gasolina pesado HCN. Las características de la gasolina liviana LCN y el primer corte de gasolina pesado HCN se muestran en la Tabla 2. Como se muestra en la Tabla 2, la gasolina LCN resultante (línea 5) tiene un bajo contenido de azufre (15 ppm). El primer corte de gasolina pesado HCN, que corresponde a aproximadamente el 68% en masa de la gasolina FRCN, tiene un contenido de azufre muy alto (1430 ppm) y requiere de un tratamiento adicional antes de incorporarse al pool de gasolina.

Tabla 2: Características de los cortes: gasolina liviana LCN y primer corte de gasolina pesado HCN

		Línea 5 LCN	Línea 6 HCN
Porcentaje másico del corte	%	32	68
Contenido de azufre orgánico	(ppm en peso de S)	15	1430
Contenido de olefinas	(% en peso)	48%	23%

Ejemplo 2 (comparativo): Hidrodesulfuración del primer corte de gasolina pesado HCN

Este ejemplo se refiere a la técnica anterior (patente EP 1174485). El primer corte de gasolina pesado HCN obtenido en el Ejemplo 1 se mezcla con hidrógeno y se trata en una unidad 8 de hidrodesulfuración selectiva que corresponde a una primera etapa de hidrodesulfuración. La primera etapa de hidrodesulfuración se realiza en presencia de un catalizador de CoMo soportado en alúmina (HR806 vendido por la sociedad Axens). La presión es de 2 MPa, la velocidad espacial del líquido (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora) es de 4 h<sup>-1</sup>, la relación de H<sub>2</sub>/corte de HCN es de 360 m<sup>3</sup> normales por m<sup>3</sup> en condiciones estándar. El efluente del reactor se

condensa 10 y se extrae 13 con hidrógeno para extraer el H<sub>2</sub>S disuelto. El contenido de azufre orgánico y olefinas de la fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S (línea 16) se muestra en la Tabla 3

5 La fase de hidrocarburo líquido HCN de bajo contenido de H<sub>2</sub>S (16) se trata luego en una segunda unidad 24 de hidrodesulfuración selectiva que corresponde a una segunda etapa de hidrodesulfuración. Esta etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de CoMo soportado en alúmina (HR806 vendido por la sociedad Axens). La presión es de 2 MPa, la velocidad espacial del líquido (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora) es de 4 h<sup>-1</sup>, la relación de H<sub>2</sub>/hidrocarburo líquido es de 360 m<sup>3</sup> normales por m<sup>3</sup> en condiciones estándar. El efluente 24 del reactor se puede enviar, por ejemplo, a una columna de estabilización, para recuperar en la parte superior de la columna el hidrógeno y el H<sub>2</sub>S, opcionalmente con hidrocarburos livianos y en el fondo de la columna, un corte de hidrocarburo HCN a partir de una segunda etapa de hidrodesulfuración. Las características del HCN obtenidas después de la segunda hidrodesulfuración y estabilizadas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Características de la gasolina pesada HCN después de la primera y segunda etapa de hidrodesulfuración

		Gasolina pesada HCN hidrodesulfurada Primera etapa	Gasolina pesada HCN hidrodesulfurada Segunda etapa
Contenido de azufre orgánico	(ppm de S)	150	15
Contenido de olefinas	(% en peso)	-	15

15 Tabla 4: Pérdida de olefinas entre el primer corte de gasolina pesado HCN y la gasolina obtenida después de la segunda etapa de hidrodesulfuración

		Pérdida de olefinas (absoluta)
Pérdida de olefinas	(% en peso)	7,8%

20 El proceso de acuerdo con el Ejemplo 2 permite obtener una gasolina HCN con un bajo contenido de azufre (15 ppm en peso). La pérdida de olefinas entre el primer corte de gasolina pesado HCN y la gasolina estabilizada obtenida después de la segunda etapa de hidrodesulfuración es del 7,8% en masa (en términos absolutos)

Ejemplo 3: Hidrodesulfuración del primer corte de gasolina pesado HCN (según la presente invención)

25 Este ejemplo se refiere a la presente invención. El primer corte de gasolina pesado HCN obtenido en el Ejemplo 1 se mezcla con hidrógeno y se trata en una unidad (8) de hidrodesulfuración selectiva que corresponde a la etapa b) de la presente invención. La etapa de hidrodesulfuración b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de CoMo soportado en alúmina (HR806 vendido por la sociedad Axens). La presión es de 2 MPa, la velocidad espacial del líquido (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador y por hora) es de 4 h<sup>-1</sup>, la relación de H<sub>2</sub>/corte de HCN es de 360 m<sup>3</sup> normales por m<sup>3</sup> en condiciones estándar. El efluente 8 del reactor se condensa luego (de acuerdo con la etapa c) de la invención) para eliminar el hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno en la fase de vapor. La fase de hidrocarburo líquido HCN que comprende H<sub>2</sub>S disuelto se envía a una etapa de extracción (etapa c' según la invención) ilustrada por la columna 13 de extracción de la Figura 1. En la parte superior de la columna 13, se retira una corriente 14 gaseosa que contiene el gas de extracción y el H<sub>2</sub>S y en el fondo de la columna, una fase de hidrocarburo líquido HCN con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S 16 disuelto.

40 La fase de hidrocarburo líquido HCN con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto (y que se hidrodesulfuró al menos parcialmente en la etapa b) se envía a una columna 17 de fraccionamiento (etapa d según la presente invención). La columna está configurada para separar en la parte superior un corte de gasolina intermedio MCN que se retira por la línea y en el fondo, un segundo corte de gasolina pesado HHCN se retira por la línea 19. El funcionamiento de la columna de fraccionamiento se establece para obtener un corte de MCN cuya temperatura al 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN es de 102°C ± 5°C (temperaturas medidas según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol., Vol. 54(1999), No. 4, pp. 431-438). El funcionamiento de la columna de fraccionamiento también se ajusta para obtener, en el fondo de la columna, un segundo corte de gasolina pesado HHCN cuya temperatura al 5% de la masa destilada es de 102°C ± 5°C (temperaturas medidas según el método CSD descrito en el documento Oil Gas Sci. Technol. Vol., 54(1999), No. 4, pp. 431-438).

50 El segundo corte 19 de gasolina pesado HHCN se mezcla con hidrógeno y se trata en una unidad 24 de hidrodesulfuración selectiva según la etapa e) de la presente invención. La etapa e) de hidrodesulfuración se lleva a cabo en presencia de un catalizador de CoMo soportado en alúmina (HR806 vendido por la sociedad Axens). La presión es de 2 MPa, la velocidad espacial del líquido (expresada en volumen de líquido por volumen de catalizador

y por hora) es de 4 h<sup>-1</sup>, la relación de H<sub>2</sub>/corte de HCN es de 360 m<sup>3</sup> normales por m<sup>3</sup> en condiciones estándar. El segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada se estabiliza después de la etapa e).

5 Las características del corte 18 de gasolina intermedio MCN, el segundo corte 19 de gasolina pesado HHCN y el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurado (después de la estabilización) se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Características de la fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S, el corte de gasolina intermedio MCN, el segundo corte de gasolina pesado HHCN y el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurado y estabilizado según la presente invención

		Fase de hidrocarburo líquido HCN de bajo contenido de H <sub>2</sub> S Línea 16	Corte de gasolina intermedio MCN	Segundo corte de gasolina pesado HHCN	Segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurado y estabilizado
Contenido de azufre orgánico	(ppm en peso de S)	72	15	107	15
Contenido de olefinas	(% en peso)	17%	28%	10%	9%
Porcentaje en masa del corte (en relación con FRCN)	(% en peso)	68%	26%	42%	42%

10

Tabla 6: La pérdida de olefinas entre el primer corte de gasolina pesado HCN y la mezcla de cortes de gasolina intermedios MCN y el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurado y estabilizado

		Pérdida de olefinas (absoluta)
Pérdida de olefinas	(% en peso)	6,6%

15

El proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener, después de la estabilización, un corte de gasolina intermedio MCN con un bajo contenido de azufre orgánico (15 ppm) y, después de la estabilización, un segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada con un bajo contenido de azufre orgánico (15 ppm). Estas gasolinas, con la gasolina liviana LCN obtenida en el Ejemplo 1, pueden ser objeto de una valoración en el pool de gasolina para la formulación de combustible para vehículos.

20

Muy ventajosamente, la mezcla del primer corte de gasolina pesado HCN y la mezcla de gasolinas de corte de gasolina intermedio MCN y el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada y estabilizada (según el Ejemplo 3 de la presente invención) hace posible producir una gasolina con un bajo contenido de azufre (15 ppm de S), mientras disminuye la pérdida absoluta de olefinas en comparación con la gasolina pesada HCN desulfurada después de la segunda etapa de desulfuración (presentada en el Ejemplo comparativo 2). De hecho, en el Ejemplo 2, la pérdida de olefinas (en % en masa) entre el primer corte de gasolina pesado HCN y la gasolina obtenida después de la segunda etapa de hidrodesulfuración es del 7,8% y en el Ejemplo 3 según la invención, la pérdida de olefinas entre el primer corte de gasolina pesado HCN y la mezcla de gasolinas de corte de gasolina intermedio MCN y el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada y estabilizada es del 6,6%. Por lo tanto, el Ejemplo 3 de acuerdo con la invención hace posible preservar el 15% en relación con las olefinas presentes en el primer corte de gasolina pesado HCN mientras produce una gasolina con un contenido de azufre incluso bajo (15 ppm). La conservación de olefinas en el primer corte de gasolina pesado HCN tiene un impacto positivo sobre los índices de octano de la gasolina producida.

25

30

## REIVINDICACIONES

1. Proceso de desulfuración de un corte de gasolina que contiene compuestos de azufre, olefinas y diolefinas, que comprende al menos las siguientes etapas:

a) se fracciona la gasolina para recuperar un corte de gasolina liviano de LCN y un primer corte de gasolina pesado HCN;

b) se lleva a cabo una primera etapa para desulfurar el primer corte de gasolina pesado con HCN 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, a una velocidad del líquido comprendida entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en m<sup>3</sup> normales por hora y el caudal de carga por tratar expresado en m<sup>3</sup> por hora en condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> para producir un primer efluente de desulfuración;

c) se condensa parcialmente el primer efluente de desulfuración de la etapa b) para producir una fase gaseosa que consiste esencialmente en hidrógeno y H<sub>2</sub>S y una fase de hidrocarburo líquido HCN que comprende H<sub>2</sub>S disuelto;

d) se separa la fase de hidrocarburo líquido HCN en un corte de gasolina intermedio MCN y un segundo corte de gasolina pesado HHCN;

e) se lleva a cabo una segunda etapa de desulfuración del segundo corte de gasolina pesado HHCN 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, a una velocidad del líquido comprendida entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en m<sup>3</sup> normales por hora y el caudal de carga por tratar expresado en m<sup>3</sup> por hora en condiciones estándar comprendidas entre 50 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y 1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> para producir un segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada,

en donde el proceso comprende:

- una etapa c') en la que el H<sub>2</sub>S disuelto se separa de la fase de hidrocarburo líquido HCN resultante de la etapa c) para producir una fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto y dicha fase de hidrocarburo líquido HCN con bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto que se trató en la etapa d), o

- una etapa d') en la que el H<sub>2</sub>S disuelto se separa del corte de gasolina intermedio MCN resultante de la etapa d) para producir un corte de gasolina intermedio MCN con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S disuelto.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa c') o d') se lleva a cabo mediante extracción con un gas.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa c') o d') se lleva a cabo mediante un método de absorción.

4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa c') o d') se lleva a cabo en una columna de estabilización configurada para separar una fase de hidrocarburo C<sub>4</sub>- que contiene H<sub>2</sub>S y la fase de hidrocarburo líquido HCN con un bajo contenido de carbono. H<sub>2</sub>S disuelto.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las etapas c') y d) se realizan en forma concomitante en una columna de fraccionamiento configurada para separar:

- una fase gaseosa que contiene esencialmente H<sub>2</sub>S que se retira en la parte superior de la columna;
- el corte de gasolina intermedio MCN, que se retira lateralmente debajo de la parte superior de la columna;
- el segundo corte de gasolina pesado HHCN, que se retira en el fondo de la columna.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las etapas c') y d) se realizan de forma concomitante en una columna de fraccionamiento configurada para separar:

- una fase gaseosa que contiene hidrocarburos y H<sub>2</sub>S en la parte superior de la columna;
- el segundo corte de gasolina pesado HHCN, que se retira en el fondo de la columna;

y en donde dicha fase gaseosa se enfría y se condensa para producir una corriente gaseosa que contiene esencialmente H<sub>2</sub>S y el corte de gasolina intermedio MCN.

## ES 2 722 652 T3

7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el corte de gasolina intermedio MCN se envía a una columna de estabilización.
- 5 8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción de gasolina intermedia MCN tiene una diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre el 5% y el 95% de la masa destilada que es menor o igual a 75°C.
- 10 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre el 5% y el 95% de la masa destilada del corte de gasolina intermedio MCN está comprendida entre 20 y 65°C.
- 10 10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo corte de gasolina pesado HHCN desulfurada de la etapa e) se envía a una columna de estabilización.
- 15 11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el corte de gasolina intermedio MCN se trata en una etapa f) de hidrodesulfuración.
- 15 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el corte de gasolina intermedio MCN desulfurada de la etapa f) se envía a una columna de estabilización.
- 20 13. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el corte de gasolina intermedio MCN se trata en un proceso de extracción líquido/líquido o de destilación extractiva o de adsorción para producir un corte de gasolina intermedio MCN de bajo contenido de compuestos de azufre tiofénicos.
- 25 14. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde antes de la etapa a), la gasolina se trata en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidrogenación selectiva para hidrogenar al menos parcialmente las diolefinas y lograr una reacción de ponderación de una parte de los compuestos que contienen azufre, donde la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 250°C, a una presión comprendida entre 0,4 y 5 MPa, a una velocidad espacial de entre 0,5 y 20 h<sup>-1</sup> y con una relación entre el caudal de hidrógeno expresado en m<sup>3</sup> normales por hora y el caudal de carga por tratar expresado en m<sup>3</sup> por hora en condiciones estándar de entre 2 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y 100 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.
- 30 15. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde los catalizadores de hidrodesulfuración de las etapas b) y e) comprenden al menos un elemento del grupo VIII, al menos un elemento del grupo VIb y un soporte.
- 35 16. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el corte de gasolina se deriva de una unidad de craqueo catalítico o térmico.

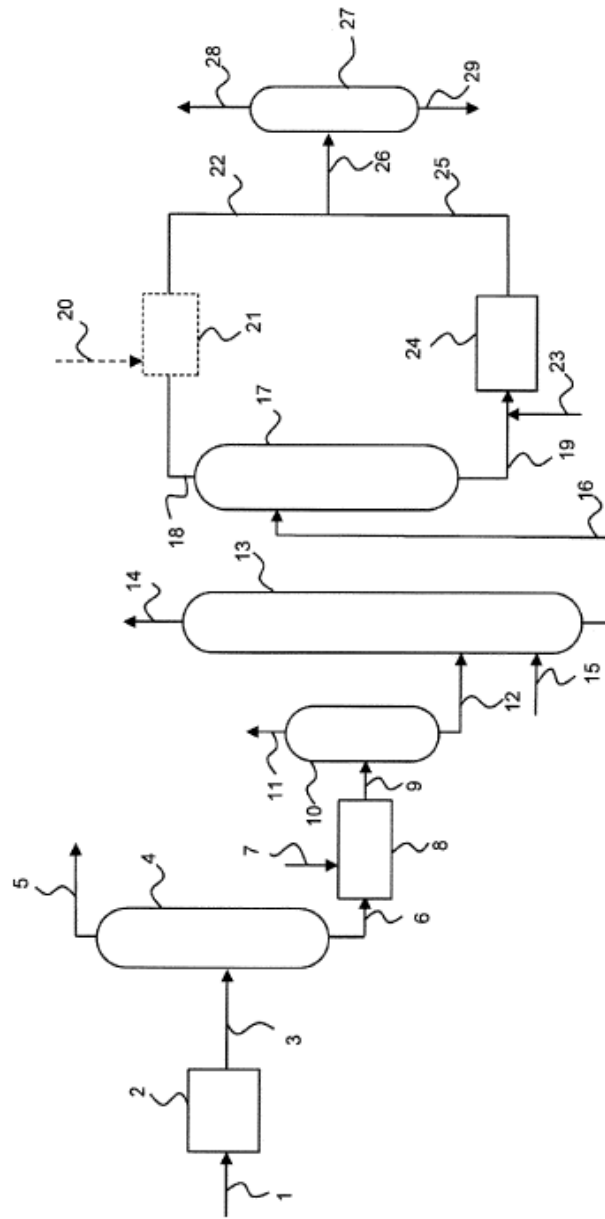


Fig. 1



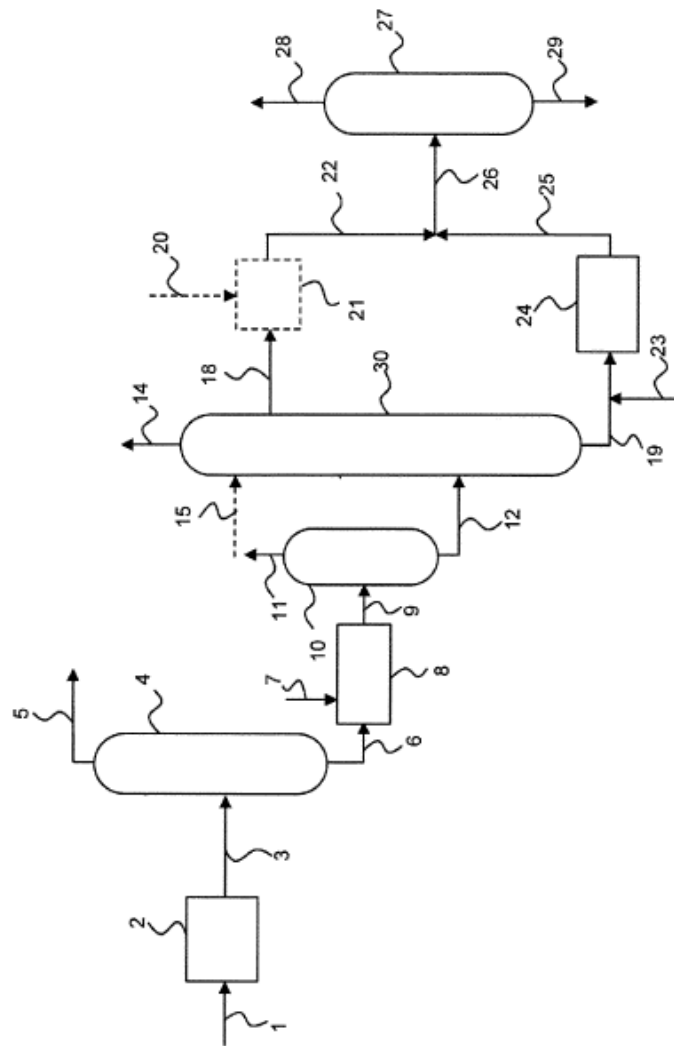


Fig. 2

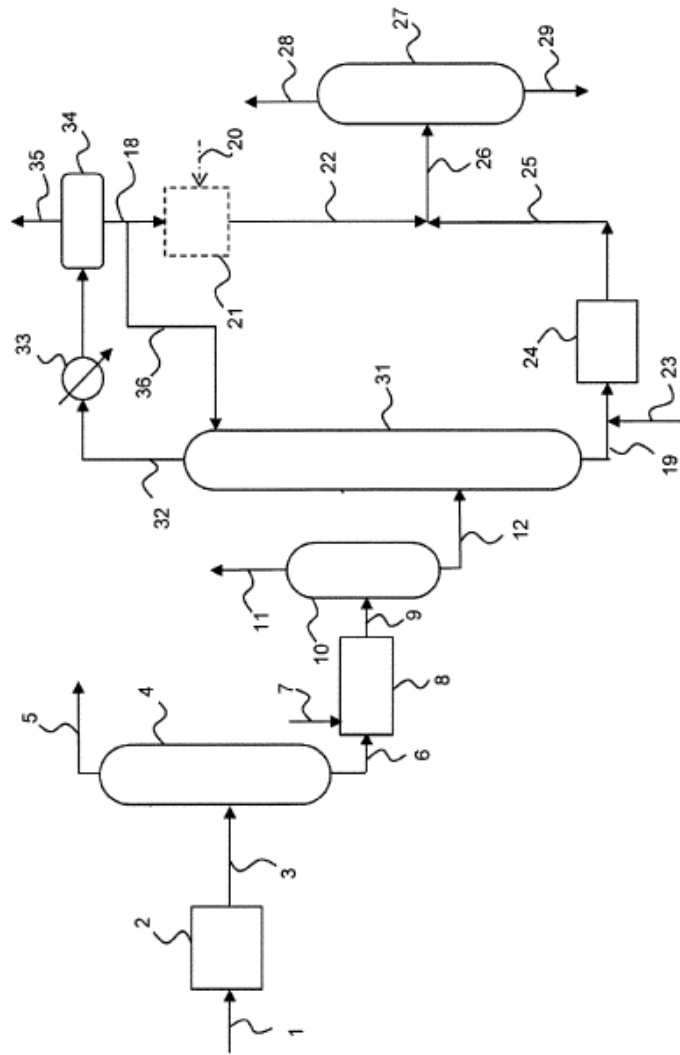


Fig. 3