

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 669**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/08** (2006.01) **B01J 23/881** (2006.01)

**C10G 45/38** (2006.01)

**C10L 1/06** (2006.01)

**B01J 23/883** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**B01J 37/20** (2006.01)

**C10G 65/06** (2006.01)

**C10G 67/02** (2006.01)

**B01J 23/888** (2006.01)

**B01J 23/882** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2016 PCT/EP2016/053303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016 WO16165853**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2016 E 16704661 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3283601**

54 Título: **Método para endulzamiento de una gasolina olefínica de compuestos de tipo sulfuro**

30 Prioridad:

**15.04.2015 FR 1553340**

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

**05.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEFLAIVE, PHILIBERT;  
LOPEZ GARCIA, CLÉMENTINA;  
GORNAY, JULIEN;  
PUCCI, ANNICK;  
ASTERIS, DIAMANTIS y  
GODARD-PITHON, MARIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 729 669 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**

Método para endulzamiento de una gasolina olefinica de compuestos de tipo sulfuro

5 La presente invención se refiere a un método para reducir el contenido de compuestos de tipo sulfuro de fórmula R1-S-R2, con R1 y R2 elegidos entre metilo y etilo, contenido en una gasolina. En particular, el método se aplica a las gasolinas denominadas olefinicas.

10 El método de acuerdo con la invención se puede integrar como una etapa de tratamiento previo en un método de hidrodesulfuración de una gasolina con el fin de limitar el contenido de compuestos de azufre ligeros de tipo sulfuro.

Estado de la técnica

15 La producción de gasolinas que cumplen con las nuevas normas ambientales requiere que su contenido de azufre se reduzca de forma significativa a valores que generalmente no superan 50 ppm, y preferentemente inferiores a 10 ppm en peso.

20 Además se sabe que las gasolinas de conversión, y más particularmente las que provienen del craqueo catalítico, que pueden representar de un 30 a un 50 % de la combinación de gasolina, presentan contenidos elevados de olefinas y azufre.

25 Por esta razón el azufre presente en las gasolinas se puede atribuir, a aproximadamente un 90 %, a las gasolinas obtenidas a partir de los métodos de craqueo catalítico, que en lo sucesivo se denominará gasolina de FCC (Fluid Catalytic Cracking de acuerdo con la terminología anglosajona, que se puede traducir por craqueo catalítico en lecho fluidizado). Por lo tanto las gasolinas de FCC constituyen la carga preferente del método de la presente invención.

30 Entre las posibles vías para producir combustibles con bajo contenido de azufre, la que se ha adoptado ampliamente consiste en tratar específicamente las bases de gasolinas ricas en azufre mediante métodos de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno y un catalizador. Los métodos 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 métodos más recientes, tales como el método Prime G+ (marca comercial), permiten desulfurar las gasolinas de craqueo ricas en olefinas, a la vez que limitan la hidrogenación de las monoolefinas y, en consecuencia, la pérdida de octano y el alto consumo de hidrógeno que resulta de lo mismo. Los métodos de ese tipo se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP 1077247 y EP 1174485.

40 Como se describe en las solicitudes de patente EP 1077247 y EP 1 800 748, es ventajoso llevar a cabo, antes de la etapa de hidrotratamiento, una etapa de hidrogenación selectiva de la carga que se va a tratar. Esta primera etapa de hidrogenación consiste esencialmente en hidrogenar de forma selectiva las diolefinas, a la vez que se transforman de manera conjunta mediante aumento de peso los compuestos de azufre ligeros saturados (por aumento de su peso molecular), que son compuestos de azufre cuyo punto de ebullición es inferior al punto de ebullición del tiofeno, tales como metanotiol, etanotiol, propanotiol, dimetilsulfuro y etil-metilsulfuro. Por fraccionamiento de la gasolina obtenida a partir de la etapa de hidrogenación selectiva, se produce un corte de gasolina desulfurado ligero (o LCN para Light Cracked Naphtha de acuerdo con la terminología anglosajona), formado principalmente por monoolefinas con 5 o 6 átomos de carbono sin pérdida de octanaje, que se puede reutilizar para la combinación de gasolina para la formulación de combustible para vehículos.

50 En condiciones de operación específicas, esta hidrogenación realizará de forma selectiva la hidrogenación de las diolefinas presentes en la carga que se va a tratar en compuestos monoolefínicos, que tienen un mejor índice de octano. Otro efecto de la hidrogenación selectiva es prevenir 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.

55 La solicitud de patente EP 2161076 desvela un método para la hidrogenación selectiva de compuestos poliinsaturados, y más particularmente diolefinas, lo que hace posible aumentar conjuntamente el aumento de peso de los compuestos de azufre ligeros saturados. Este método desarrolla 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.

60 Se ha encontrado que cuando el contenido de compuestos de sulfuro ligeros, es decir, de fórmula R1-S-R2 con R1 y R2, elegidos entre metilo y etilo, era importante que la etapa de hidrogenación selectiva no fuera lo suficientemente eficaz para convertir estos compuestos, de modo que después del fraccionamiento se obtiene un corte de gasolina LCN ligero que contenía una cantidad significativa de compuestos de sulfuro ligeros. Para responder a este problema, es muy posible concebir el endurecimiento de las condiciones de temperatura de la etapa de hidrogenación selectiva, pero a costa de una desactivación prematura del catalizador y un rápido ensuciamiento de los componentes internos del reactor, estos fenómenos estando relacionados con la formación de coque por

polimerización de las diolefinas contenidas en la gasolina que se va a tratar. Otra solución podría consistir en reducir la velocidad volumétrica horaria de la gasolina que se va a tratar en el reactor, pero esto requeriría usar más catalizador y aumentar la altura del reactor; sin embargo, esta solución no es necesariamente deseable desde un punto de vista económico y/o técnico.

5 El documento FR 2 988 732 desvela un método de tratamiento de una gasolina que contiene diolefinas, monoolefinas y azufre que comprende una etapa de hidrogenación.

10 Un objeto de la invención es, por lo tanto, proporcionar un método mejorado en términos de para reducir el contenido de compuestos de tipo sulfuro ligeros de una gasolina (o una mezcla de gasolinas) y que se puede realizar durante ciclos de tiempo largos antes de la sustitución del catalizador y/o la limpieza de la instalación en la que se realiza el método.

15 Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un método para reducir el contenido de compuestos de tipo sulfuro de fórmula R1-S-R2, con R1 y R2 elegidos entre los radicales metilo (CH<sub>3</sub>) y etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), de una gasolina que contiene diolefinas, monoolefinas y azufre, en el que:

20 A) en un reactor se pone en contacto la gasolina en mezcla con un corte de gasolina ligero reciclado de la etapa C) e hidrógeno con un catalizador A que comprende al menos un metal del grupo VIb y al menos un metal no noble del grupo VIII depositados sobre un soporte, la etapa A) siendo realizada a una temperatura en el reactor comprendida entre 60 °C y 150 °C con una velocidad volumétrica horaria (VVH) comprendida entre 1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, una presión comprendida entre 0,5 y 5 MPa y con una proporción volumétrica (H<sub>2</sub> añadido/mezcla de gasolinas) comprendido entre 1 y 40 litros normales de hidrógeno por litro de la mezcla de gasolinas (vol/vol), con el fin de producir un efluente que tiene un contenido de diolefinas y un contenido de compuestos de tipo sulfuro de fórmula R1-S-R2, con R1 y R2 elegidos entre los radicales metilo (CH<sub>3</sub>) y etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) más bajos que los de la gasolina de partida;

25 B) dicho efluente obtenido a partir de la etapa A) se envía a una columna de fraccionamiento con el fin de separar en la cabeza un corte de gasolina ligero que contiene hidrocarburos que tienen menos de 6 átomos de carbono por molécula y en el fondo de la columna un corte de gasolina pesado que contiene hidrocarburos que tienen 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula;

30 C) una parte del corte de gasolina ligero obtenido a partir de la etapa B) se recicla en el reactor de la etapa A) con una tasa de reciclaje comprendida entre 0,1 y 0,7. La tasa de reciclaje se define como la proporción de la cantidad de corte de gasolina ligero reciclado con respecto a la cantidad total de gasolina ligera extraída en la cabeza de la columna de fraccionamiento.

35 La solicitante ha observado que el reciclaje del corte de gasolina ligero en el reactor de la etapa A) permite no solamente favorecer la conversión de los compuestos de tipo puros ligeros al conservar tanto como sea posible el índice de octano de la gasolina, a la vez que se limita la desactivación del catalizador y la obstrucción de los reactores mediante la formación de depósitos de coque respectivamente sobre el catalizador y sobre las partes internas del reactor.

40 En el contexto de la invención, la expresión "reducir el contenido de compuestos de tipo sulfuro ligeros" se refiere al hecho de que el contenido de compuestos de tipo sulfuro ligero que están presentes en el efluente de reacción obtenido después de la etapa A) es más bajo que el de la gasolina que se trata.

45 Una ventaja del método está relacionada con el hecho de que es posible mejorar el rendimiento de la conversión de los compuestos de tipo sulfuros ligeros sin tener necesidad de endurecer las condiciones de temperatura de dicha etapa A) por consiguiente con una desactivación prematura del catalizador y una obstrucción rápida de las partes internas del reactor, ni aumentar el tamaño del reactor.

50 De preferencia el corte de gasolina pesado recuperado en el fondo de la columna del fraccionamiento se trata en una unidad de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno.

55 El catalizador A se usa en su forma sulfurada. La tasa de sulfuración de los metales que constituyen el catalizador eso no es igual a un 60 %,

60 El catalizador A comprende:

- un contenido de óxido del metal del grupo VIb comprendido entre un 4 y un 20 % en peso con respecto al peso total del catalizador,
- un contenido de óxido del metal del grupo VIII comprendido entre un 4 y un 15 % en peso con respecto al peso total del catalizador,
- 65 • una tasa de sulfuración de los metales que constituyen dicho catalizador al menos igual a un 60 %,

## ES 2 729 669 T3

- una proporción molar entre el metal no noble del grupo VIII y el metal del grupo VIb comprendida entre 0,6 y 8 moles/mol,
- una superficie específica del catalizador comprendida entre 30 y 300 m<sup>2</sup>/g.

5 De preferencia, el catalizador A presenta una densidad de metal del grupo VIb por unidad de superficie del catalizador inferior o igual a 10<sup>-3</sup> gramos de óxidos del metal del grupo VIb por m<sup>2</sup> de catalizador.

De preferencia el metal del grupo VIb del catalizador A se elige entre molibdeno y tungsteno, de preferencia molibdeno.

10 De preferencia el metal del grupo VIII del catalizador A se elige entre níquel, cobalto y hierro, de preferencia níquel.

En un modo de realización preferente, el metal del grupo VIII es níquel y el metal del grupo VIb es molibdeno.

15 El método de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para tratar una gasolina obtenida a partir de craqueo catalítico o de craqueo térmico, de un método de coquefacción, de un método de viscorreducción o de un método de pirólisis.

Descripción detallada de la invención

20 Las otras características y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción que sigue a continuación, proporcionara únicamente a título ilustrativo y no limitante, y en referencia a la figura 1 que es un esquema de principio del método de acuerdo con la invención.

25 La carga de hidrocarburos que es susceptible de ser tratada con el método de acuerdo con la invención es una gasolina del tipo olefínica que contiene diolefinas, monoolefinas, y compuestos de azufre en particular en forma de mercaptanos y de sulfuros ligeros. En el contexto de la invención, con la expresión "compuestos del tipo sulfuro ligeros" se hace referencia a compuestos de fórmula R1-S-R2 en la que R1 y R2 se eligen entre los radicales metilo (CH<sub>3</sub>) y etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Por lo tanto el sulfuro más ligero presente en la gasolina olefínica es el dimetilsulfuro.

30 La presente invención encuentra su aplicación para tratar gasolinas obtenidas a partir de métodos de conversión, y en particular gasolinas (solas o en mezcla) que provienen del craqueo catalítico o de craqueo térmico, de un método de coquefacción, de un método de viscorreducción, o de un método de pirólisis.

35 Las cargas de hidrocarburos para las que se aplica la invención tienden una temperatura ebullición generalmente comprendida entre 0 °C y 280 °C, de preferencia comprendida entre 15 °C y 250 °C.

40 La gasolina tratada con el método de acuerdo con la invención contiene generalmente entre un 0,5 % y un 5 % en peso de diolefinas, entre un 20 % y un 55 % en peso de monoolefinas, entre 10 ppm y un 1 % en peso de azufre en la que el contenido de compuestos de sulfuro ligeros de fórmula R1-S-R2 en la que R1 y R2 se eligen entre los radicales metilo (CH<sub>3</sub>) y etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) está comprendido generalmente entre 1 y 150 ppm en peso de azufre.

45 De preferencia la gasolina que es susceptible de ser tratada proviene de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking de acuerdo con la terminología anglosajona). También se puede tratar una mezcla de gasolinas que provienen de una unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado con una o varias gasolinas obtenidas a partir de otro método de conversión. En referencia a la figura 1, una carga de hidrocarburos de tipo gasolina se trata en mezcla con un corte de gasolina ligero de reciclaje en una primera etapa catalítica. Por lo tanto la carta de gasolina proporcionada por la línea 1 y el flujo de reciclaje obtenido a partir de la línea 9 se envían por la línea 1' en un reactor 2 y en el que la mezcla se pone en contacto con hidrógeno (proporcionado por la línea 3) y un catalizador A que permite en particular hidrógeno de forma selectiva las diolefinas en olefinas. El reactor 2 puede ser un reactor derecho catalítico fijo o móvil, de preferencia fijo. El reactor puede comprender uno o varios lechos catalíticos.

50 La cantidad de hidrógeno inyectada es tal que la proporción volumétrica (H<sub>2</sub> añadido/mezcla de gasolinas) está comprendida entre 1 y 40 litros normales de hidrógeno por litro de la mezcla de gasolinas (vol/vol), y de preferencia comprendida entre 1 y 5 litros normales de hidrógeno por litro de la mezcla de gasolina (vol/vol). Un exceso de hidrógeno demasiado grande puede comprender una fuerte hidrogenación de las monoolefinas y en consecuencia, una disminución del índice de octano de la gasolina. La totalidad de la carga generalmente se inyecta en la entrada del reactor. Sin embargo, puede ser ventajoso, en ciertos casos, inyectar una parte o la totalidad de la carpa entre todos lechos catalíticos consecutivos colocados en el reactor. Este modo de realización permite en particular

55 continuar con el funcionamiento del reactor si la entrada del reactor fue el primer lecho catalítico se encuentran obstruidos con depósitos de polímeros, partículas, o gomas presentes en la carga.

60 La mezcla de gasolinas e hidrógeno se ponen en contacto con el catalizador A a una temperatura comprendida entre 60 °C y 150 °C y de preferencia comprendida entre 80 y 130 °C, con una velocidad volumétrica horaria (VVH o liquid hourly space velocity LHSV de acuerdo con la terminología anglosajona) comprendida entre 1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, la unidad

de la velocidad volumétrica horaria siendo expresada en litros de la mezcla de gasolinas por hora por litro de catalizador (l/h/l, es decir, h<sup>-1</sup>). La presión se ajusta con el fin de que la mezcla de reacción esté mayoritariamente en forma líquida en el reactor. La presión está comprendida entre 0,5 MPa y 5 MPa y de preferencia comprendida entre 1 y 4 MPa.

Como se indica en la figura 1, un efluente de reacción se extrae del reactor 2 por la línea 4. Este efluente tiene un contenido de diolefinas menor con respecto a la gasolina que se va a tratar debido al hecho de la reacción de hidrogenación selectiva a la que se ha sometido. El efluente obtenido a partir del reactor 2 de hidrogenación a una temperatura aproximada a la temperatura media del reactor 2 y generalmente superior (por lo general de 1 a 3 °C) tiene la de la carga en la entrada del reactor 2 en vista de que la reacción de hidrogenación selectiva de las diolefinas es exotérmica.

Se ha observado que el efluente obtenido después de la etapa A) también presenta un contenido menor de compuestos del tipo sulfuro ligero. Sin embargo, estos compuestos no se han sometido a una reacción de hidrodesulfuración (HDS), el efluente obtenido después de la etapa A) no conteniendo H<sub>2</sub>S. Sin quedar unido a una teoría cualquiera, el catalizador usado en la etapa A) permite hacer reaccionar los compuestos de sulfuros ligeros que se han descrito anteriormente con las olefinas de la carga con el fin de formar compuestos de sulfuros de peso molecular más elevado que son susceptibles de ser separados del efluente por destilación. Se debe observar que esta etapa catalítica se diferencia de una etapa catalítica de hidrodesulfuración (o HDS) en la que los compuestos de azufre se convierten en H<sub>2</sub>S y en hidrocarburos por contacto con un catalizador que tiene propiedades hidrogenolizantes. La hidrodesulfuración generalmente se realiza a temperatura comprendida entre 200 y 400 °C, con una proporción volumétrica de H<sub>2</sub> añadido/carga de gasolina comprendida entre 100 y 600 litros normales de hidrógeno por litro de gasolina (vol/vol), a una presión total comprendida entre 1 MPa y 3 MPa y con una velocidad volumétrica horaria (VVH) comprendida entre 1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>.

El catalizador A usado el método de acuerdo con la invención comprende al menos un metal del grupo VIb (grupo 6 de acuerdo con la nueva notación de la clasificación periódica de los elementos: Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y al menos un metal no noble del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 de acuerdo con la nueva notación de la clasificación periódica de los elementos: Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) depositados sobre un soporte.

El catalizador A se usa en forma sulfurada. La tasa de sulfuración del catalizador A es de al menos un 60 %.

La sulfuración del catalizador se puede realizar en medio sulforreductor, es decir, en presencia de H<sub>2</sub>S y de hidrógeno, con el fin de transformar los óxidos metálicos en sulfuros tales como por ejemplo, MoS<sub>2</sub> y Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. La sulfuración se realiza por ejemplo inyectando sobre el catalizador un flujo que contiene H<sub>2</sub>S e hidrógeno, o bien un compuesto de azufre susceptible de descomponerse en H<sub>2</sub>S en presencia del catalizador y del hidrógeno. Los polisulfuros tal como dimetildisulfuro son precursores de H<sub>2</sub>S usados normalmente para sulfurar los catalizadores. La temperatura se ajusta con el fin de que el H<sub>2</sub>S reaccione con los óxidos metálicos para formar sulfuros metálicos. Esta sulfuración se puede realizar *in situ* o *ex situ* (por dentro o en el exterior) del reactor de la etapa A) a temperaturas comprendidas entre 200 y 600 °C, y más preferentemente entre 300 y 500 °C.

Un elemento se considera básicamente sulfurado cuando la proporción molar entre el azufre (S) presente en el catalizador y dicho elemento es de preferencia de al menos igual a un 60 % de la proporción molar teórica que corresponde a la sulfuración total del elemento considerado:

$$(S/\text{elemento})_{\text{catalizador}} \geq 0,6 \times (S/\text{elemento})_{\text{teórico}}$$

con:

(S/elemento)<sub>catalizador</sub> = proporción molar entre el azufre (S) y el elemento presentes en el catalizador  
 (S/elemento)<sub>teórico</sub> = proporción molar entre el azufre y el elemento que corresponde a la sulfuración total del elemento en sulfuro.

Esta proporción molar teórica varía según el elemento considerado:

- (S/Fe)<sub>teórico</sub> = 1
- (S/Co)<sub>teórico</sub> = 8/9
- (S/Ni)<sub>teórico</sub> = 2/3
- (S/Mo)<sub>teórico</sub> = 2/1
- (S/W)<sub>teórico</sub> = 2/1

Cuando el catalizador comprende varios metales, la proporción molar entre el S presente sobre el catalizador y el conjunto de los elementos es de preferencia al menos igual a un 60 % de la proporción molar teórica que

corresponde a la sulfuración total de cada elemento en sulfuro, el cálculo siendo realizado con respecto al prorrateo de las fracciones molares relativas de cada elemento.

Por ejemplo, para un catalizador que comprende molibdeno y níquel con una fracción molar respectiva de 0,7 y 0,3, la proporción molar mínima (S/ Mo + Ni) se proporciona mediante la relación:

5

$$(S/Mo+Ni)_{\text{catalizador}} = 0,6 \times \{(0,7 \times 2) + (0,3 \times (2/3))\}$$

De forma muy preferente, la tasa de sulfuración de los metales será superior a un 80 %.

10 De preferencia la sulfuración se realiza sobre los metales en forma de óxido sin que se realice una etapa previa reducción de los metales. De hecho, se sabe que la sulfuración de los metales reducidos es más difícil que la sulfuración de los metales en forma de óxidos.

El catalizador A de acuerdo con la invención comprende las siguientes características:

15

- un contenido de óxido del metal del grupo VIb está comprendido entre un 4 y un 20 % en peso con respecto al peso total del catalizador,
- un contenido de óxido del metal del grupo VIII está comprendido entre un 4 y un 15 % en peso con respecto al peso total del catalizador,
- una tasa de sulfuración de los metales que constituyen dicho catalizador es al menos igual a un 60 %,
- una proporción molar entre el metal no noble del grupo VIII y el metal del grupo VIb está comprendida entre 0,6 y 8 moles/mol,
- una superficie específica del catalizador está comprendida entre 30 y 300 m<sup>2</sup>/g.

20

25 El catalizador A tiene de preferencia un contenido de peso del elemento del grupo VIb en forma de óxido comprendido entre un 6 y un 18 %, de preferencia comprendido entre un 8 y un 12 % y de manera incluso preferente comprendido entre un 10 y un 12 % en peso con respecto al peso de catalizador. El metal del grupo VIb se elige de preferencia entre molibdeno y tungsteno. De manera más preferente, el metal del grupo VIb es el molibdeno.

30 El catalizador A también contiene un metal del grupo VIII de preferencia elegido entre níquel, cobalto y hierro. De manera más preferente, el metal del grupo VIII es el níquel. El contenido de metal del grupo VIII expresado en forma de óxido está comprendido entre un 4 y un 12 % en peso y de preferencia comprendido entre un 6 y un 10 % en peso y de manera incluso preferente entre un 6 y un 8 % en peso con respecto al peso de catalizador.

35 La proporción molar entre el metal no noble del grupo VIII y el metal del grupo VIb está comprendida entre 0,6 y 8 moles/mol y de manera preferente comprendida entre 1 y 3 moles/mol.

40 La densidad de metal del grupo VIb, expresada como siendo la proporción entre dicho contenido en peso de óxido del metal del grupo VIb y la superficie específica del catalizador, es inferior o igual a 10<sup>-3</sup> g/m<sup>2</sup>, de preferencia está comprendida entre 10<sup>-4</sup> y 10<sup>-3</sup> g/m<sup>2</sup>. De manera preferente la densidad de metal del grupo VIb está comprendida entre 4 y 6.10<sup>4</sup> g/m<sup>2</sup>. Por lo tanto, por ejemplo en el caso de la figura en la que el catalizador comprende un 11 % en peso de óxido de molibdeno con respecto al peso de catalizador y presenta una superficie específica de 219 m<sup>2</sup>/g entonces la densidad de molibdeno, expresada como siendo la proporción entre el contenido en peso de óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) y la superficie específica del catalizador, es igual a (0,11 / 219) es decir, 5.10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>.

45

La superficie específica del catalizador A de preferencia está comprendida entre 100 y 300 m<sup>2</sup>/g y de manera más preferente comprendida entre 150 y 250 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica se determina de acuerdo con la norma ASTM D3663.

50 De preferencia, el catalizador A presenta un volumen poroso total medido mediante porosimetría de mercurio superior a 0,3 cm<sup>3</sup>/g, de preferencia comprendido entre 0,4 y 1,4 cm<sup>3</sup>/g y preferentemente comprendido entre 0,5 y 1,3 cm<sup>3</sup>/g. La porosimetría de mercurio se mide de acuerdo con la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de humectación de 140°, con un aparato modelo Autopore III de la marca Micromeritics.

55 El soporte del catalizador A de preferencia se elige entre alúmina, aluminato de níquel, sílice, carburo de silicio, o su mezcla. De manera preferente se usa alúmina. De acuerdo con una variante con el soporte del catalizador A está constituido por alúmina gamma cúbica o alúmina delta.

De acuerdo con una variante particularmente preferente, el catalizador A y un catalizador de NiMo sobre alúmina.

60

El catalizador A de acuerdo con la invención se puede preparar por medio de cualquier técnica conocida por la persona con experiencia en la materia, y en particular por impregnación de los elementos de los grupos VIII y VIb sobre el soporte seleccionado. Esta impregnación se puede realizar por ejemplo de acuerdo con el modo conocido por la persona con experiencia en la materia con la terminología de impregnación en seco, en la que se introduce

justo la cantidad de elementos deseados en forma de sales solubles en el disolvente elegido, por ejemplo, agua desmineralizada, con el fin de llenar tan exactamente como sea posible la porosidad del soporte.

Después de la introducción de los metales de los grupos VIII y VIb, y opcionalmente una estructuración del catalizador, este se somete a un tratamiento de activación. Este tratamiento generalmente tiene como objeto transformar los precursores moleculares de los elementos en fase de óxido. En este caso se trata de un tratamiento oxidante pero también se puede realizar un simple secado del catalizador. En el caso de un tratamiento oxidante, también denominado calcinación, este se realiza generalmente con aire o con oxígeno diluido, y la temperatura de tratamiento generalmente está comprendida entre 200 °C y 550 °C, de preferencia entre 300 °C y 500 °C.

Después de la calcinación, los metales depositados sobre el soporte se encuentran en forma de óxido. En el caso del níquel y del molibdeno, los metales se encuentran principalmente en forma de  $\text{MoO}_3$  y de  $\text{NiO}$ . De preferencia, el catalizador A se usa en forma sulfurada, es decir, que se ha sometido a una etapa de activación de sulfuración después del tratamiento oxidante.

De acuerdo con la invención con el efluente obtenido a partir del reactor 2 se extrae dicho reactor y se envía por la línea 4 a una columna de fraccionamiento asignada 5 con el fin de proporcionar al menos un corte de gasolina ligero 6 (o LCN para Light Cracked Naphtha de acuerdo con la terminología anglosajona) que se extrae en la cabeza de la columna 5 y un corte de gasolina pesado 7 (HCN para Heavy Cracked Naphtha de acuerdo con la terminología anglosajona) que se recupera en el fondo de la columna 5. Se debe observar que esta etapa de fraccionamiento se realiza después de la etapa catalítica A) en una columna asignada únicamente a la separación a diferencia de una realización en una columna de destilación catalítica en la que la reacción catalítica en la separación se realiza de forma simultánea.

El punto de corte de la columna de fraccionamiento se elige de modo que el corte de gasolina ligero contenga hidrocarburos (esencialmente olefinas) que tengan menos de seis átomos de carbono y un contenido bajo de compuestos del tipo sulfuros ligeros y que el corte de gasolina estará presente una cantidad importante de los compuestos de azufre tales como mercaptanos, los compuestos de la familia del tiofeno y los sulfuros e hidrocarburos (esencialmente olefinas) que tengan seis o más de seis átomos de carbono ("C6+"). Por lo general, el punto de corte se regula de un modo tal que el corte de gasolina ligero tenga una temperatura de ebullición comprendida entre -5 °C y 70 °C, de preferencia comprendida entre -5 °C y 65 °C. En cuanto al corte de gasolina pesado, este puede tener una temperatura de ebullición comprendida entre 60 °C y 280 °C, de preferencia comprendida entre 65 °C y 280 °C. El experto en la materia sabe que las separaciones de hidrocarburos son imperfectas y, por consiguiente, un cierto solapamiento en los puntos de ebullición de los cortes ligero y pesado se puede producir cerca del punto de corte. Por lo general, el corte de gasolina ligero tiene un contenido de azufre total inferior a 15 ppm, de preferencia inferior a 10 ppm en peso y un contenido de sulfuros ligeros inferior a 10 ppm en peso de azufre.

De acuerdo con la invención, el corte de gasolina ligero 6 producido de ese modo mediante el fraccionamiento, que es rico en olefinas (por lo tanto con un alto índice de octano) y empobrecido en compuestos de azufre, entre los cuales se encuentran los sulfuros ligeros, se divide en dos flujos 8 y 9, después de la eliminación opcional del hidrógeno y estabilización. Como se indica en la figura 1, el flujo 8 se envía a la combinación de gasolina para la formulación de combustible de tipo gasolina. Este corte de gasolina ligero pobre en azufre no necesita generalmente de tratamiento suplementario de hidrosulfuración.

Con respecto al flujo 9 complementario, de acuerdo con la invención, se recicla en el reactor 2. La tasa de reciclaje del corte de gasolina ligero empobrecido en azufre se define como la proporción del flujo 9 con respecto al flujo 6 que está comprendida entre 0,1 y 0,7 y de manera preferente comprendida entre 0,3 y 0,6.

El corte de gasolina pesado 7 que contiene la mayor parte de los compuestos de organo-azufre entre los cuales se encuentran los sulfuros, se trata de forma ventajosa en una unidad de hidrosulfuración (HDS) que comprende un reactor 10 equipado de un lecho de catalizador que tiene propiedades hidrogenolizantes. El catalizador de HDS puede comprender al menos un metal del grupo VIb, por ejemplo molibdeno, y al menos un metal del grupo VIII, por ejemplo cobalto, depositados sobre un soporte. En particular se podrá hacer referencia a los documentos EP 1 369 466 y EP 1 892 039 de la solicitante que describen catalizadores de HDS.

Las condiciones de operación que permiten una hidrosulfuración en presencia de hidrógeno del corte de gasolina pesado son:

- una temperatura comprendida entre aproximadamente 200 y aproximadamente 400 °C, preferentemente comprendida entre 250 y 350 °C;
- una presión total comprendida entre 1 MPa y 3 MPa, preferentemente comprendida entre 1 MPa y aproximadamente 2,5 MPa;
- una proporción volumétrica de  $\text{H}_2$  añadido/carga de gasolina comprendida entre 100 y 600 litros normales de hidrógeno por litro de gasolina (vol/vol); y

- una velocidad volumétrica horaria (VVH) comprendida entre 1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, preferentemente comprendida entre 2 h<sup>-1</sup> y 8 h<sup>-1</sup>.

5 El corte de gasolina pesado desulfurado, después de la eliminación del H<sub>2</sub>S formado por la reacción catalítica de hidrodesulfuración y estabilización, entonces se puede enviar a la combinación de gasolina y/o a la combinación de diésel en función de las necesidades del refinador.

10 Por lo tanto el método de acuerdo con la invención se puede integrar en una unidad de hidrodesulfuración como etapa del tratamiento previo de la gasolina antes de la etapa de hidrodesulfuración propiamente dicha.

### 10 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

15 La Tabla 1 presenta las características generales de una gasolina que se trató de acuerdo con la invención. El MAV es el índice de anhídrido maleico (Maleic Anhydrid Value de acuerdo con la terminología anglosajona) y proporciona una indicación del contenido de diolefinas conjugadas (compuestos precursores de gomas) en las gasolinas.

Tabla 1 : Características de la gasolina

Composición de la gasolina	Unidad	Valor
Masa volumétrica a 15 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,718
MAV	g/100 g	15
Contenido de azufre elemental	% en m/m	0,192
Contenido de sulfuros ligeros		
<i>Sulfuro de dimetilo</i>	ppm S	1,8
<i>Metil-etil-sulfuro</i>	ppm S	4,5
Contenido de olefinas	% en m/m	49,0
Destilación simulada		
<i>T 5 %</i>	°C	23
<i>T 95 %</i>	°C	179
RON de la gasolina	-	87,2
MON de la gasolina	-	76,6

20 La gasolina se trata en presencia de un catalizador A en un reactor de hidrogenación selectiva.

25 El catalizador A es un catalizador de tipo NiMo sobre alúmina gamma. Los contenidos de metales son respectivamente un 7 % en peso de NiO y un 11 % en peso de MoO<sub>3</sub> con respecto al peso total del catalizador, es decir una proporción molar Ni/Mo de 1,2. La superficie específica del catalizador es de 230 m<sup>2</sup>/g. Previamente a su uso, el catalizador A se sulfura a presión atmosférica en banco de sulfuración bajo mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> constituida por un 15 % en volumen de H<sub>2</sub>S para 1 l/g.h de catalizador y a 400 °C durante dos horas. Este protocolo permite obtener una tasa de sulfuración superior a un 80 %.

30 La tabla 2 reagrupa las condiciones de trabajo o usadas así como los resultados de conversión de los sulfuros ligeros durante la etapa de hidrogenación selectiva.

Tabla 2

Ejemplo	V <sub>VH</sub> h <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> añadido / HC NL/L	Temperatura °C	Presión MPa	MAV residual mg/100 g	Dimetil-sulfuro		Metil-etilo-sulfuro	
						Contenido ppm en peso de S	Conversión %	Contenido ppm en peso de S	Conversión %
1	1,5	5	140	2,5	0,6	0,9	50 %	3,0	33 %

El efluente de la etapa de hidrogenación selectiva se envía a una columna de fraccionamiento con el fin de separar en la cabeza un corte de gasolina ligero que contiene hidrocarburos que tienen menos de 6 átomos de carbono por molécula y en el fondo de la columna un corte de gasolina pesado que contiene hidrocarburos que tienen 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula.

5 Los contenidos de dimetil-sulfuro y metil-etil-sulfuro en el corte de gasolina ligero son respectivamente de 4,5 y 6,3 ppm en peso, es decir, un contenido total de sulfuros de 10,8 ppm en peso.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

10 La gasolina del ejemplo 1 se trata en el método de acuerdo con la invención con una tasa de reciclaje de 0,5.

Teniendo en cuenta el reciclaje, la carga tratada en presencia del catalizador A en el reactor de hidrogenación selectiva tiene un contenido de dimetil-sulfuro y metil-etil-sulfuro respectivamente de 2,1 y 4,4 ppm en peso.

15 El catalizador A es un catalizador de tipo NiMo sobre alúmina gamma. Los contenidos de metales son respectivamente un 7 % en peso de NiO y un 11 % en peso de MoO<sub>3</sub> con respecto al peso total del catalizador, es decir una proporción molar Ni/Mo de 1,2. La superficie específica del catalizador es de 230 m<sup>2</sup>/g. Previamente a su uso, el catalizador A se sulfura a presión atmosférica en banco de sulfuración bajo mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> constituida por un 15 % en volumen de H<sub>2</sub>S para 1 l/g.h de catalizador y a 400 °C durante dos horas. Este protocolo permite obtener  
20 una tasa de sulfuración superior a un 80 %.

Tabla 3

Ejemplo	VVH h <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> añadido / HC NL/L	Temperatura °C	Presión MPa	MAV residual mgr/100 g	Dimetil-sulfuro		Metil-etilo-sulfuro	
						Contenido ppm en peso de S	Conversión %	Contenido ppm en peso de S	Conversión %
2	1,8	5	140	2,5	0,6	1,1	46 %	3,0	31 %

El efluente de la etapa de hidrogenación selectiva se envía a una columna de fraccionamiento con el fin de separar en la cabeza un corte de gasolina ligero que contiene hidrocarburos que tienen menos de 6 átomos de carbono por molécula y en el fondo de la columna un corte de gasolina pesado que contiene hidrocarburos que tienen 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula.

5 Los contenidos de dimetil-sulfuro y metil-etil-sulfuro en el corte de gasolina ligero producido son respectivamente de 3,3 y 3,8 ppm en peso, es decir, un contenido total de sulfuros de 7,1 ppm en peso.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

10 La gasolina del ejemplo 1 se trata en el método de acuerdo con la invención con una tasa de reciclaje de 0,33.

Teniendo en cuenta el reciclaje, la carga tratada en presencia del catalizador A en el reactor de hidrogenación selectiva tiene un contenido de dimetil-sulfuro y metil-etil-sulfuro respectivamente de 2,0 y 4,5 ppm en peso.

15 El catalizador A es un catalizador de tipo NiMo sobre alúmina gamma. Los contenidos de metales son respectivamente un 7 % en peso de NiO y un 11 % en peso de MoO<sub>3</sub> con respecto al peso total del catalizador, es decir, una proporción molar Ni/Mo de 1,2. La superficie específica del catalizador es de 230 m<sup>2</sup>/g. Previamente a su uso, el catalizador A se sulfura a presión atmosférica en banco de sulfuración bajo mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> constituido por un 15 % en volumen de H<sub>2</sub>S para 1 Ug.h de catalizador y a 400 °C durante dos horas. Este protocolo permite  
20 obtener una tasa de sulfuración superior a un 80 %.

Tabla 4

Ejemplo	VVH h <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> añadido / HC NL/L	Temperatura °C	Presión MPa	MAV residual mg/100 g	Dimetil-sulfuro		Metil-etilo-sulfuro	
						Contenido ppm en peso de S	Conversión %	Contenido ppm en peso de S	Conversión %
3	1,65	5	140	2,5	0,6	1,0	49 %	3,0	33 %

El efluente de la etapa de hidrogenación selectiva se envía a una columna de fraccionamiento con el fin de separar en la cabeza un corte de gasolina ligero que contiene hidrocarburos que tienen menos de 6 átomos de carbono por molécula y en el fondo de la columna un corte de gasolina pesado que contiene hidrocarburos que tienen 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula.

- 5 Los contenidos de dimetil-sulfuro y metil-etil-sulfuro en el corte de gasolina ligero producido son respectivamente de 3,7 y 4,6 ppm en peso, es decir, un contenido total de sulfuros de 8,3 ppm en peso.

## REIVINDICACIONES

1. Método para reducir el contenido de compuestos de tipo sulfuro de fórmula R1-S-R2, con R1 y R2 elegidos entre los radicales metilo (CH<sub>3</sub>) y etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), de una gasolina que contiene diolefinas, monoolefinas y azufre, en el que:

5 A) en un reactor se pone en contacto la gasolina en mezcla con un corte de gasolina ligero reciclado de la etapa C) e hidrógeno con un catalizador A que comprende al menos un metal del grupo VIb y al menos un metal no noble del grupo VIII depositados sobre un soporte, la etapa A) siendo realizada a una temperatura en el reactor comprendida entre 60 °C y 150 °C con una velocidad volumétrica horaria (VVH) comprendida entre 1 h<sup>-1</sup> y 10 h<sup>-1</sup>, una presión comprendida entre 0,5 y 5 MPa y con una proporción volumétrica (H<sub>2</sub> añadido/mezcla de gasolinas) comprendido entre 1 y 40 litros normales de hidrógeno por litro de la mezcla de gasolinas (vol/vol), con el fin de producir un efluente que tiene un contenido de diolefinas y un contenido de compuestos de tipo sulfuro de fórmula R1-S-R2, con R1 y R2 elegidos entre los radicales metilo (CH<sub>3</sub>) y etilo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) más bajos que los de la gasolina de partida;

10 B) dicho efluente obtenido a partir de la etapa A) se envía a una columna de fraccionamiento con el fin de separar en la cabeza un corte de gasolina ligero que contiene hidrocarburos que tienen menos de 6 átomos de carbono por molécula y en el fondo de la columna un corte de gasolina pesado que contiene hidrocarburos que tienen 6 y más de 6 átomos de carbono por molécula;

15 C) una parte del corte de gasolina ligero obtenido a partir de la etapa B) se recicla en el reactor de la etapa A) con una tasa de reciclaje comprendida entre 0,1 y 0,7.

20 en el que el catalizador A comprende:

- 25 • un contenido de óxido del metal del grupo VIb comprendido entre un 4 y un 20 % en peso con respecto al peso total del catalizador,
- un contenido de óxido del metal del grupo VIII comprendido entre un 4 y un 15 % en peso con respecto al peso total del catalizador,
- una tasa de sulfuración de los metales que constituyen dicho catalizador al menos igual a un 60 %,
- 30 • una proporción molar entre el metal no noble del grupo VIII y el metal del grupo VIb comprendida entre 0,6 y 8 moles/mol,
- una superficie específica del catalizador comprendida entre 30 y 300 m<sup>2</sup>/g.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el corte de gasolina pesado obtenido a partir de la etapa B) se trata en una unidad de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno.

35 3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la densidad de metal del grupo VIb por unidad de superficie del catalizador es inferior o igual a 10<sup>-3</sup> gramos de óxidos del metal del grupo VIb por m<sup>2</sup> de catalizador.

40 4. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que el metal del grupo VIb del catalizador A se elige entre molibdeno y tungsteno, de preferencia molibdeno.

45 5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que el metal del grupo VIII del catalizador A se elige entre níquel, cobalto y hierro, de preferencia níquel.

6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que el metal del grupo VIII del catalizador A es níquel y el metal del grupo VIb del catalizador A es molibdeno.

50 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la gasolina se obtiene a partir de craqueo catalítico o de craqueo térmico, de un método de coquefacción, de un método de viscorreducción o de un método de pirólisis.

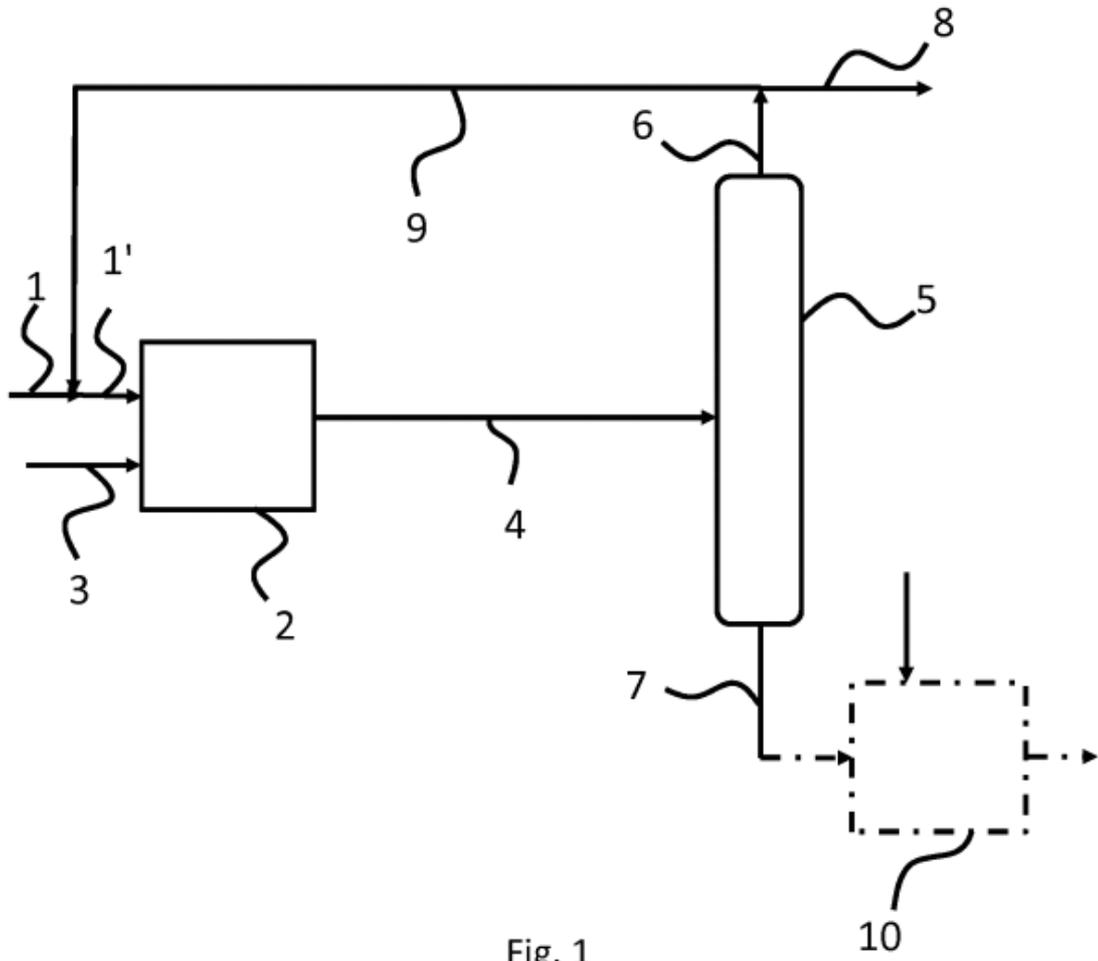


Fig. 1