

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 680**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/04** (2006.01)

**C10G 45/08** (2006.01)

**C10G 65/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014 E 14306951 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023 EP 2886629**

54 Título: **Proceso de hidrodesulfuración para cortes de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**18.12.2013 FR 1362892**

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

**13.05.2024**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)**

**1 & 4 avenue de Bois-Préau**

**92500 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**GORNAY, JULIEN;**

**LEFLAIVE, PHILIBERT;**

**TOUZALIN, OLIVIER;**

**PUCCI, ANNICK y**

**LARGETEAU, DELPHINE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 968 680 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 hidrodesulfuración para cortes de hidrocarburos

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción simultánea de dos cortes de hidrocarburos con bajos contenidos en azufre. En particular, el proceso permite desulfurar conjuntamente (como mezcla) un corte de gasolina que contiene olefinas y un corte más pesado que el corte de gasolina para producir posteriormente un corte de gasolina desulfurada con una pérdida limitada de índice de octano y un corte pesado también desulfurado.

10 La presente invención es particularmente interesante para producir dos cortes desulfurados que pueden ser enviados respectivamente al pool de gasolina y al pool de diésel, queroseno y/o fuel oil.

**Estado de la técnica**

15 El azufre en los combustibles es una impureza indeseable porque se convierte en óxidos de azufre cuando se queman estos productos. Los óxidos de azufre son contaminantes del aire no deseados que pueden desactivar aún más la mayoría de los catalizadores que se han desarrollado para los convertidores catalíticos utilizados en los automóviles para catalizar la conversión de gases de escape nocivos. Por lo tanto, es deseable reducir el contenido en azufre de los productos usados en las composiciones de combustible de gasolina y diésel a los niveles más bajos posibles.

20 La gasolina de craqueo catalítico es el producto esencial de FCC (FCC "Fluid Catalytic Cracking" en terminología anglosajona) obtenido con un rendimiento del orden del 50 % y representa aproximadamente del 25 al 30 % del pool de gasolina de las refinerías de Europa Occidental. La principal característica negativa de estas gasolinas de FCC respecto a los combustibles comerciales es su alto contenido en azufre y constituyen por tanto el principal vector de la presencia de azufre en los combustibles.

25 Para cumplir con las limitaciones de las especificaciones de azufre, los hidrocarburos producidos a partir de procesos de craqueo catalítico se tratan convencionalmente mediante hidrot ratamiento. El proceso de hidrot ratamiento incluye poner en contacto la carga de hidrocarburos con hidrógeno en presencia de un catalizador para convertir el azufre contenido en las impurezas en sulfuro de hidrógeno, que luego puede separarse y convertirse en azufre elemental. Los procesos de hidrot ratamiento pueden dar como resultado la destrucción parcial de las olefinas de la carga al convertirlas en hidrocarburos saturados mediante hidrogenación. Esta destrucción de olefinas por hidrogenación no es deseable en el caso de gasolinas craqueadas porque da como resultado un costoso consumo de hidrógeno y una reducción significativa del índice de octano de las gasolinas hidrodesulfuradas.

35 Los compuestos de azufre residuales generalmente presentes en la gasolina desulfurada se pueden separar en dos familias distintas: los compuestos de azufre no hidrodesulfurados presentes en la carga y los compuestos de azufre formados en el reactor de hidrodesulfuración mediante reacciones secundarias llamadas de recombinación. Dentro de esta última familia de compuestos de azufre, los compuestos mayoritarios son los mercaptanos resultantes de la adición de H<sub>2</sub>S formado en el reactor sobre las monoolefinas presentes en la carga. La reducción del contenido de mercaptanos de recombinación se puede lograr mediante hidrodesulfuración catalítica, pero a costa de la saturación de una parte importante de las monoolefinas, lo que conduce a una fuerte reducción del índice de octano de la gasolina, así como a un consumo excesivo de hidrógeno.

45 Hoy en día, en muchos países y especialmente en Europa, el mercado de combustibles se ha orientado principalmente hacia el diésel y el queroseno, lo que tiene como consecuencia que muchas refinerías europeas se enfrentan a problemas de exceso de capacidad en sus unidades dedicadas a la producción de cortes de gasolina desulfurados y de falta de capacidad frente a unidades de hidrodesulfuración que tratan cortes de destilados intermedios utilizados en la composición del combustible diésel y/o queroseno.

50 Por lo tanto, hoy existe la necesidad de procesos que permitan al refinador responder mejor a la demanda del mercado utilizando el exceso de capacidad existente en las unidades de hidrodesulfuración para cortes de gasolina.

55 En el estado de la técnica se conoce el documento EP 902 078 que divulga un proceso para el tratamiento de petróleo crudo que comprende las siguientes etapas:

- una etapa de destilación atmosférica del petróleo para separar un destilado que comprende gasóleo y fracciones cuyo punto de ebullición es inferior al del gasóleo;
- 60 - una primera etapa de hidrodesulfuración del destilado;
- una segunda etapa de hidrodesulfuración del destilado parcialmente desulfurado que se realiza a una temperatura inferior a la de la primera etapa de hidrodesulfuración; y
- 65 - una etapa de separación del destilado desulfurado en fracciones de gasóleo, queroseno, nafta pesada y nafta ligera.

El proceso del documento EP 902 078 trata por tanto un destilado resultante de una etapa de destilación atmosférica. Este tipo de destilado prácticamente no contiene compuestos hidrocarburos olefínicos a diferencia de la carga tratada en la presente invención, uno de los cortes que lo componen contiene un contenido importante en olefinas, normalmente superior al 20 % en peso con respecto al peso total de dicho corte. Por lo tanto, la mayoría de los compuestos de azufre de recombinación encontrados en el proceso del documento EP 902 078 no son mercaptanos resultantes de la adición de H<sub>2</sub>S formado en el reactor sobre las monoolefinas presentes en la carga, pero probablemente sea el resultado de la adición de H<sub>2</sub>S formado en olefinas resultantes de reacciones de craqueo inducidas por la alta temperatura necesaria para la desulfuración muy profunda de la carga. De hecho, la nafta pesada resultante de la destilación atmosférica generalmente está destinada a convertirse en una unidad de reformado catalítico y, por lo tanto, debe desulfurarse ampliamente (el contenido en azufre total suele ser inferior a 1 ppm en peso). Por otro lado, la especificación de azufre admisible en un pool de gasolina es menos estricta (alrededor de 10 ppm en peso). Por lo tanto, el experto en la materia busca, en el caso de la hidrodesulfuración de un destilado que comprende gasóleo y de fracciones cuyo punto de ebullición es inferior al del gasóleo resultante de la destilación atmosférica, maximizar la reacción de hidrodesulfuración evitando reacciones (en particular, reacciones de craqueo) susceptibles de formar olefinas.

La solución recomendada por la patente EP 902 078 consiste en realizar una hidrodesulfuración extensa a alta temperatura en un primer reactor seguida de una hidrodesulfuración más suave en un segundo reactor que permite eliminar posibles mercaptanos de recombinación y/o las olefinas que se habrían producido en el primer reactor. Este modo de operar no es adecuado para una carga que contiene gasolina resultante de una unidad de conversión con un alto contenido en olefinas porque corre el riesgo de provocar una hidrogenación importante de dichas olefinas durante la primera etapa, induciendo por tanto una pérdida de índice de octano no deseada.

El documento US 2013/0087484 describe un proceso para producir p-xileno a partir de una mezcla de nafta y aceite de corte ligero (LCO, "Light Cycle Oil" según la terminología anglosajona) resultantes de una unidad de craqueo catalítico. El proceso comprende una etapa de hidrodesulfuración de dicha mezcla seguida del fraccionamiento del efluente desulfurado en tres cortes, a saber, un corte ligero C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un corte de nafta y un corte pesado. El corte de nafta intermedio se trata en una unidad de reformado catalítico para producir compuestos aromáticos y el corte pesado se hidrocrackea para dar un efluente rico en aromáticos que se recicla a la columna de fraccionamiento.

El documento FR 2837831 describe un proceso de hidrodesulfuración de un corte de gasolina resultante del craqueo catalítico o de la coquización de una carga pesada de hidrocarburos que implica:

- una primera etapa de hidrodesulfuración de dicho corte de gasolina;
- una etapa de separación de la mayor parte del H<sub>2</sub>S del efluente de la primera hidrodesulfuración;
- una segunda etapa de hidrodesulfuración de dicho corte de gasolina liberado del H<sub>2</sub>S.

Según este documento, la segunda etapa de hidrodesulfuración se lleva a cabo a una temperatura al menos 10 °C inferior, preferentemente al menos 20 °C, a la de la primera etapa de hidrodesulfuración.

El estado de la técnica también comprende el documento FR 2811328 que enseña un proceso de hidrodesulfuración de un corte de gasolina que puede ser una mezcla de gasolinas provenientes de diferentes procesos de conversión tales como procesos de craqueo por vapor, de coquización o de viscorreducción o incluso gasolinas resultantes directamente de la destilación atmosférica del petróleo.

Un objetivo de la invención es proponer un proceso de hidrodesulfuración que pueda responder a los problemas de sobrecapacidad de las unidades de hidrodesulfuración de gasolina.

### Resumen de la invención

La invención se refiere por tanto a un proceso para la producción simultánea de dos cortes de hidrocarburos con bajo contenido en azufre a partir de una mezcla de hidrocarburos que tiene una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 35 °C y 100 °C y una temperatura de punto de ebullición final comprendida entre 260 °C y 340 °C y con un contenido en azufre total comprendido entre 30 y 10.000 ppm en peso, dicha mezcla de hidrocarburos está constituida por:

- una primera fracción que comprende hidrocarburos que tiene un intervalo de temperaturas de ebullición comprendido entre la temperatura de ebullición inicial de la mezcla y 160 °C y cuyo contenido en olefinas está comprendido entre el 20 y el 80 % en peso de dicha primera fracción y seleccionándose la primera fracción de un corte de gasolina olefínica resultante de una unidad de craqueo catalítico, de craqueo por vapor, de coquización y de viscorreducción, representando la primera fracción entre el 30 y el 70 % en peso de la mezcla, y

- una segunda fracción que comprende hidrocarburos que tiene un intervalo de temperaturas de ebullición comprendido entre 160 °C y la temperatura de ebullición final de la mezcla, comprendiendo dicha segunda fracción al menos el 10 % en peso de hidrocarburos que tiene un contenido en azufre total de ebullición comprendido entre 220 °C y la temperatura de ebullición final de la mezcla, siendo la segunda fracción un aceite ligero resultante de una unidad de craqueo catalítico,

comprendiendo el proceso las siguientes etapas:

a) se trata en un primer reactor dicha mezcla que está constituida por dicha primera fracción y por dicha segunda fracción en una primera etapa de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno y un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y un soporte, estando el contenido en metal(es) del grupo VIII comprendido entre el 1,5 y el 9 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII y estando el contenido en metal(s) del grupo VIB comprendido entre el 4 y el 40 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB, la relación molar metal(es) del grupo VIII a metal(es) del grupo VIB en el catalizador en forma de óxido está comprendida entre 0,1 y 0,8, realizándose la primera etapa de hidrodesulfuración a una temperatura comprendida entre 200 y 400 °C, a una presión comprendida entre 1 y 10 MPa, con una velocidad espacial del líquido comprendida entre 0,1 y 10 h<sup>-1</sup> y con una relación (volumen de hidrógeno/volumen de mezcla de hidrocarburos) comprendida entre 50 y 500 Nlitro/litro;

b) se elimina el sulfuro de hidrógeno del efluente parcialmente desulfurado resultante de la etapa a);

c) se trata en un segundo reactor la mezcla parcialmente desulfurada resultante de la etapa b) en una segunda etapa de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno y de un catalizador que comprende al menos un elemento del grupo VIII, al menos un elemento del grupo VIII, al menos un elemento del grupo VIB y un soporte, estando el contenido en metal(es) del grupo VIII comprendido entre el 0,5 y el 15 % en peso de óxido(s) de metal(s) del grupo VIII y estando el contenido en metal(s) del grupo VIB comprendido entre el 1,5 y el 60 % en peso de óxido(s) metálico(s) del grupo VIB, realizándose la segunda etapa de hidrodesulfuración a una temperatura comprendida entre 205 y 500 °C, a una presión entre 1 y 3 MPa, con una velocidad espacial del líquido comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup> y con una relación (volumen de hidrógeno/volumen de mezcla) de entre 50 y 500 Nlitro/litro, siendo la temperatura de la segunda etapa de hidrodesulfuración c) superior a la de la primera etapa de hidrodesulfuración a); y

d) se fracciona la mezcla desulfurada resultante de la etapa c) en al menos dos cortes de hidrocarburos ligero y pesado desulfurados, teniendo el corte de hidrocarburos ligero una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 35 °C y 100 °C y una temperatura de ebullición final comprendida entre 160 °C y 220 °C y cuyo contenido en azufre total es inferior a 50 ppm en peso y teniendo el corte de hidrocarburo pesado una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 160 °C y 220 °C y una temperatura de ebullición final comprendida entre 260 °C y 340 °C.

En el contexto de la invención, las temperaturas de ebullición pueden fluctuar en más o menos 5 °C en comparación con los valores mencionados.

Los inventores han observado sorprendentemente que es posible hidrodesulfurar conjuntamente una mezcla que contiene un corte de gasolina y un corte de destilado cargado de azufre y con un bajo contenido en olefinas para producir un corte de gasolina con un bajo contenido en azufre, en particular en mercaptanos, sin pérdida importante de índice de octano y un corte de destilado empobrecido en azufre que luego puede ser recuperado al pool de diésel y/o queroseno o como combustible para uso marítimo.

En particular, el tratamiento en la primera etapa de hidrodesulfuración de la mezcla de hidrocarburos conduce sorprendentemente a limitar la formación de mercaptanos de recombinación, productos de reacción de la adición de H<sub>2</sub>S con olefinas, obteniendo así al final del proceso un corte de gasolina con muy bajo contenido en mercaptanos. La segunda etapa de hidrodesulfuración se realiza en condiciones que favorecen a continuación la hidroconversión de los compuestos de azufre más refractarios que provienen esencialmente del corte de destilado.

El proceso según la invención responde bien al problema del exceso de capacidad de las unidades de hidrodesulfuración de gasolina hasta el punto de que estas mismas unidades ahora pueden usarse para desulfurar conjuntamente cortes de gasolina y cortes de destilado medio que son bases para la formulación de combustibles diésel y/o queroseno o utilizables como combustibles para uso marítimo con bajo contenido en azufre.

#### **Descripción detallada de la invención**

Por tanto, la invención se refiere a un proceso que implementa al menos dos etapas sucesivas de hidrodesulfuración de una mezcla de hidrocarburos constituida por una primera y una segunda fracciones de hidrocarburos con una etapa intermedia de eliminación del sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) formado en la primera etapa de hidrodesulfuración y con una temperatura de reacción en la segunda etapa de hidrodesulfuración que es superior a la de la primera etapa de hidrodesulfuración.

En una realización preferida, el catalizador de la etapa a) es un catalizador de hidrodesulfuración que comprende un metal del Grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto y un metal del Grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno.

5 Preferentemente, el catalizador de la etapa c) es también un catalizador de hidrodesulfuración que comprende un metal del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto y un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno.

10 La primera fracción de hidrocarburos que contiene olefinas es una gasolina olefínica resultante de una unidad de craqueo catalítico, de craqueo con vapor, de coquización y de viscorreducción.

15 La segunda fracción de hidrocarburos de la mezcla tratada mediante el proceso según la invención es un corte de aceite ligero resultante de una unidad de craqueo catalítico (LCO o "Light Cycle Oil" según la terminología anglosajona).

20 La carga para el proceso según la invención es una mezcla que contiene un corte de gasolina de craqueo catalítico y un corte de aceite ligero LCO. Ventajosamente, dicha mezcla es producto de una destilación de un efluente resultante de una unidad de craqueo catalítico.

La fracción ligera del LCO, es decir, los compuestos que tienen un punto de ebullición inferior a 300 °C, y muy preferentemente inferior a 265 °C, se usa en mezcla con la gasolina de craqueo catalítico.

25 La primera fracción o corte de hidrocarburos representa entre un 30 y un 70 % en peso de la mezcla.

Según una realización alternativa, la primera fracción de la mezcla es una fracción pesada de una gasolina de craqueo catalítico y la segunda fracción es un corte de aceite ligero LCO. La fracción pesada de gasolina de craqueo catalítico se obtiene por destilación de un corte de gasolina de craqueo catalítico en dos fracciones, una fracción ligera C5- que comprende hidrocarburos que tiene un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 5 átomos y una fracción pesada C6+ que comprende hidrocarburos que tiene un número de átomos de carbono superior o igual a 6.

30 En una realización muy preferida, antes de la etapa de separación del corte de gasolina de craqueo catalítico en dos fracciones, dicho corte de gasolina se trata en una etapa de hidrogenación selectiva de las diolefinas.

35 Otras características y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción que sigue, con carácter meramente ilustrativo y no limitativo, y a la que se adjunta:

- la figura 1 que muestra un diagrama de bloques del proceso según la invención.

40 Con referencia a la figura 1, el primer corte de hidrocarburos tratado mediante el proceso según la invención se envía a través del conducto 1 a un primer reactor de hidrodesulfuración 2. Este primer corte de hidrocarburos se combina (mezcla) con un segundo corte de hidrocarburos proporcionado por el conducto 3. La mezcla, que está constituida por dos fracciones, se trata a continuación en el primer reactor de hidrodesulfuración 2.

45 El primer corte de hidrocarburos, un corte de gasolina olefínica resultante de una unidad de craqueo catalítico, de craqueo con vapor, de coquización y de viscorreducción. Preferentemente, el corte de gasolina es una gasolina de craqueo catalítico. Normalmente, el corte de gasolina tiene una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 35 °C y 100 °C y una temperatura de ebullición final comprendida entre 130 y 200 °C, preferentemente comprendida entre 150 y 170 °C y más preferentemente comprendida entre 155 y 165 °C. Generalmente el contenido en olefinas del primer corte (o primera fracción que constituye la mezcla) está comprendido entre el 20 y el 80 % en peso de dicho corte.

50 El segundo corte de hidrocarburos tiene una temperatura de ebullición inicial de aproximadamente 160 °C y la temperatura de ebullición final comprendida entre 260 y 340 °C y comprende una fracción de al menos 10 % en peso de hidrocarburos que tiene una temperatura de ebullición comprendida entre 220 °C y su temperatura final de ebullición.

55 Este segundo corte de hidrocarburos es un corte de aceite ligero resultante de una unidad de craqueo catalítico (LCO o "Light Cycle Oil" según la terminología anglosajona).

60 Este segundo corte tiene un contenido en olefinas inferior al del primer corte y un contenido en azufre total superior al del primer corte.

65 Por tanto, la mezcla de hidrocarburos tratada tiene una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 35 °C y 100 °C y una temperatura de ebullición final comprendida entre 260 °C y 340 °C y un contenido en azufre total comprendido entre 30 y 10.000 ppm en peso. La mezcla tratada está constituida por:

- una primera fracción que comprende hidrocarburos que tiene un contenido en azufre total de ebullición entre la temperatura de ebullición inicial de la mezcla y 160 °C y cuyo contenido en olefinas está comprendido entre el 20 y el 80 % en peso de dicha primera fracción, seleccionándose la primera fracción de un corte de gasolina olefínica resultante de una unidad de craqueo catalítico, de craqueo por vapor, de coquización y de viscorreducción, representando la primera fracción entre el 30 y el 70 % en peso de la mezcla, y
- una segunda fracción que comprende hidrocarburos que tiene un intervalo de temperaturas de ebullición comprendido entre 160 °C y la temperatura de ebullición final de la mezcla, siendo la segunda fracción un aceite ligero resultante de una unidad de craqueo catalítico.

Según la invención, dicha segunda fracción comprende al menos un 10 % en peso de hidrocarburos que tiene un intervalo de temperaturas de ebullición comprendido entre 220 °C y la temperatura de ebullición final de la mezcla.

La primera etapa de hidrodesulfuración permite convertir parte del azufre presente en la mezcla en sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). Consiste en hacer pasar la mezcla de hidrocarburos por tratar en presencia de hidrógeno (proporcionado por el conducto 4), sobre un catalizador de hidrodesulfuración, a una temperatura comprendida entre 200 °C y 400 °C, preferentemente entre 250 °C y 340 °C y a una presión comprendida entre 1 y 10 MPa, preferentemente entre 1,5 y 4 MPa. La velocidad espacial del líquido está generalmente comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 2 y 5 h<sup>-1</sup> y la relación H<sub>2</sub>/HC está comprendida entre 50 Nlitros/litro (l/l) y 500 Nlitros/litro, preferentemente entre 100 Nlitros/litro y 450 Nlitros/litro, y más preferentemente entre 150 Nlitros/litro y 400 Nlitros/litro. La relación H<sub>2</sub>/HC es la relación entre el caudal volumétrico de hidrógeno bajo 1 atmósfera y a 0 °C y el caudal volumétrico de hidrocarburos.

El efluente resultante de esta etapa de hidrodesulfuración obtenido por la línea 5 comprende la mezcla de hidrocarburos parcialmente desulfurados, el hidrógeno residual y el H<sub>2</sub>S producido por la descomposición de compuestos de azufre. Esta etapa de hidrodesulfuración se lleva a cabo por ejemplo en un reactor de lecho fijo o de lecho móvil.

El catalizador utilizado durante la primera etapa de hidrodesulfuración del proceso de hidrodesulfuración según la invención comprende una fase metálica activa depositada sobre un soporte, comprendiendo dicha fase activa al menos un metal del grupo VIII de la tabla periódica de elementos (grupos 8, 9 y 10) según la nueva notación de la tabla periódica de los elementos: Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y al menos un metal del grupo VIB de la tabla periódica de elementos (grupo 6 según la nueva notación de la tabla periódica de elementos: Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996). Preferentemente, la fase activa de dicho catalizador comprende además fósforo. El catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración también puede contener adicionalmente uno o más compuestos orgánicos.

Generalmente, el contenido en metal(es) del grupo VIB en dicho catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración está comprendido entre el 4 y el 40 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB, preferentemente entre el 8 y el 35 % en peso de óxido(s) metálico(s) del grupo VIB, muy preferentemente entre 10 y 30% en peso de óxido(s) metálico(s) del grupo VIB con respecto al peso total del catalizador. Preferentemente, el metal del Grupo VIB es molibdeno o tungsteno o una mezcla de estos dos elementos, y más preferentemente el metal del Grupo VIB consiste únicamente en molibdeno o tungsteno. El metal del grupo VIB es lo más preferentemente molibdeno.

Generalmente, el contenido en metal(es) del Grupo VIII en dicho catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración está comprendido entre el 1,5 y el 9 % en peso de óxido(s) de metal(es) del Grupo VIII, preferentemente comprendido entre el 2 y el 8 % en peso de óxido(s) de metal(es) del Grupo VIII con respecto al peso total del catalizador. Preferentemente, el metal del grupo VIII es un metal no noble del grupo VIII de la tabla periódica de elementos. Muy preferentemente, dicho metal del Grupo VIII es cobalto o níquel o una mezcla de estos dos elementos, y más preferentemente el metal del Grupo VIII consiste únicamente en cobalto o níquel. El metal del grupo VIII es lo más preferentemente cobalto.

La relación molar entre metal(es) del grupo VIII y metal(es) del grupo VIB en el catalizador en forma de óxido está comprendida entre 0,1 y 0,8, muy preferentemente comprendida entre 0,2 y 0,6, y por tanto aún más preferentemente comprendida entre 0,3 y 0,5.

Cuando el catalizador contiene fósforo, el contenido en fósforo del catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración está preferentemente comprendido entre el 0,1 y el 20 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, más preferentemente entre el 0,2 y el 15 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, muy preferentemente entre el 0,3 y el 10 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con respecto al peso total del catalizador.

La relación molar de fósforo a metal(es) del grupo VIB en el catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración es mayor o igual a 0,05, preferentemente mayor o igual a 0,1, más preferentemente comprendido entre 0,15 y 0,6, incluso más preferentemente comprendido entre 0,15 y 0,5.

El soporte del catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración sobre el que se deposita la fase activa está ventajosamente formado por al menos un sólido poroso en forma de óxido seleccionado entre el grupo formado por alúminas, sílices, sílice-alúmina o incluso óxidos de titanio o de magnesio utilizados solos o en mezcla con alúmina o sílice-alúmina. Preferentemente se selecciona entre el grupo formado por sílices, alúminas de transición y sílice-alúmina. Más preferentemente, dicho soporte consiste únicamente en una alúmina de transición o en una mezcla de alúminas de transición. La superficie específica del catalizador está generalmente comprendida entre 100 y 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 150 y 300 m<sup>2</sup>/g. El catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración se presenta ventajosamente en forma de bolas, extruidos, pastillas o aglomerados irregulares y no esféricos cuya forma específica puede resultar de una etapa de trituración. De manera muy ventajosa, dicho soporte se presenta en forma de bolas o de extruidos.

El catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración se utiliza preferentemente al menos parcialmente en su forma sulfurada. La sulfuración consiste en hacer pasar una carga que contiene al menos un compuesto de azufre, que una vez descompuesto conduce a la fijación del azufre sobre el catalizador. Esta carga puede ser gaseosa o líquida, por ejemplo hidrógeno que contiene H<sub>2</sub>S, o un líquido que contiene al menos un compuesto de azufre. La etapa de sulfuración puede realizarse in situ, es decir dentro del proceso según la invención, o ex situ, es decir en una unidad dedicada a la sulfuración de catalizadores.

Según la invención, el método comprende una etapa en la que el H<sub>2</sub>S se elimina al menos parcialmente del efluente resultante de la primera etapa de hidrodesulfuración. Esta etapa se puede realizar utilizando cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Puede realizarse directamente en las condiciones en las que se encuentra el efluente al final de esta etapa o después de que se hayan cambiado las condiciones para facilitar la eliminación de al menos parte del H<sub>2</sub>S. Como posible técnica, se puede citar, por ejemplo, una separación gas/líquido (donde el gas se concentra en H<sub>2</sub>S y el líquido se empobrece en H<sub>2</sub>S), una etapa de extracción de efluentes, una etapa de lavado con aminas, una captura de H<sub>2</sub>S mediante una masa absorbente que actúa sobre el efluente gaseoso o líquido, una separación del H<sub>2</sub>S del efluente gaseoso o líquido a través de una membrana. También es posible una combinación de una o más de las posibilidades presentadas anteriormente, como por ejemplo una separación gas/líquido tras la cual el efluente líquido se envía a una columna de extracción mientras que el efluente gaseoso se envía a una etapa de lavado con aminas.

Con referencia a la figura 1, el efluente resultante del reactor de la primera etapa de hidrodesulfuración se envía a través del conducto 5 a una columna de extracción 6 que permite separar en la cabeza de la columna un flujo gaseoso 7 que contiene hidrógeno y H<sub>2</sub>S y en el fondo un efluente que contiene una mezcla de hidrocarburos 8 parcialmente desulfurados y libres de H<sub>2</sub>S.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que la presencia de un corte de destilado en mezcla con un corte de gasolina tiene un efecto positivo en la reducción de la formación de mercaptanos de recombinación en el efluente parcialmente desulfurado.

Generalmente, al final de la etapa de separación de H<sub>2</sub>S, se obtiene una mezcla de hidrocarburos que tiene un contenido total en azufre comprendido entre 100 y 1000 ppm en peso, preferentemente comprendido entre 200 y 500 ppm en peso.

Con referencia a la figura 1, el efluente que comprende la mezcla de hidrocarburos parcialmente desulfurados se trata en una etapa de hidrodesulfuración (HDS) adicional destinada a mejorar la tasa de desulfuración final. Esta segunda etapa tiene como objetivo transformar los compuestos de azufre refractarios presentes en la mezcla y que son proporcionados esencialmente por el segundo corte implementado en el proceso según la invención. Para ello, el efluente se envía por el conducto 8 a un reactor de hidrodesulfuración 9 y se pone en contacto con un catalizador de hidrodesulfuración en presencia de hidrógeno proporcionados por el conducto 10.

Las condiciones operativas para la segunda etapa de hidrodesulfuración son las siguientes:

- una temperatura comprendida entre 205 °C y 500 °C, preferentemente entre 250 °C y 320 °C;
- una presión comprendida entre 1 y 3 MPa, preferentemente entre 1,5 y 2,5 MPa
- una velocidad espacial de un líquido está generalmente comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 2 y 5 h<sup>-1</sup>,
- una relación H<sub>2</sub>/HC está comprendida entre 50 Nlitros/litro (l/l) y 500 Nlitros/litro, preferentemente entre 100 Nlitros/litro y 450 Nlitros/litro, y más preferentemente entre 150 Nlitros/litro y 400 Nlitros/litro. La relación H<sub>2</sub>/HC es la relación entre el caudal de hidrógeno bajo 1 atmósfera y a 0 °C y el caudal de hidrocarburos.

Según la invención, la temperatura de la segunda etapa de HDS es superior a la de la primera etapa de HDS, preferentemente al menos 5 °C superior e incluso más preferentemente al menos 10 °C. Ventajosamente, la segunda

etapa de hidrodesulfuración utiliza un catalizador que tiene una selectividad en la hidrodesulfuración con respecto a la hidrogenación de olefinas mayor que el catalizador de la primera etapa de hidrodesulfuración.

5 El catalizador adecuado para esta segunda etapa de hidrodesulfuración comprende al menos un metal del grupo VIII (grupos 8, 9 y 10 según la nueva notación de la tabla periódica de los elementos: Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) y al menos un metal del grupo VIB (grupo 6 según la nueva notación de la tabla periódica de elementos: Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, 1995-1996) en un soporte apropiado.

10 El contenido en metales del grupo VIII expresado en óxido está generalmente comprendido entre el 0,5 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

El contenido en metales del grupo VIB está generalmente comprendido entre el 1,5 y el 60 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 50 % en peso con respecto al peso total del catalizador.

15 El metal del Grupo VIII es preferentemente cobalto y el metal del Grupo VIB es generalmente molibdeno o tungsteno.

20 Preferentemente, el catalizador de la segunda etapa de hidrodesulfuración comprende además fósforo. El contenido en fósforo de dicho catalizador está preferentemente comprendido entre el 0,1 y el 20 % en peso de  $P_2O_5$ , más preferentemente entre el 0,2 y el 15 % en peso de  $P_2O_5$ , muy preferentemente entre el 0,3 y el 10% en peso de  $P_2O_5$  con respecto al peso total del catalizador.

Preferentemente, el catalizador comprende además uno o más compuestos orgánicos.

25 El soporte del catalizador suele ser un sólido poroso, como por ejemplo alúmina, sílice-alúmina u otros sólidos porosos, como por ejemplo magnesia, sílice u óxido de titanio, solos o en combinación con alúmina o sílice-alúmina.

30 Para minimizar la hidrogenación de las olefinas presentes en la gasolina pesada, resulta ventajoso utilizar preferentemente un catalizador en el que la densidad del molibdeno, expresada en % en peso de MoOs por unidad de superficie de catalizador, sea superior a 0,07 y preferentemente superior a 0,10. El catalizador según la invención tiene preferentemente una superficie específica inferior a 200 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente inferior a 180 m<sup>2</sup>/g, y muy preferentemente inferior 150 m<sup>2</sup>/g.

35 En una realización preferida, el catalizador selectivo de la segunda etapa de hidrodesulfuración comprende cobalto, molibdeno y opcionalmente fósforo depositados sobre un soporte de alúmina y que tiene los siguientes contenidos:

- CoO comprendido entre el 1 y el 6 % en peso con respecto al peso total de catalizador;
- CoO comprendido entre el 3 y el 15 % en peso con respecto al peso total de catalizador;
- 40 •  $P_2O_5$  comprendido entre el 0 y el 3% en peso con respecto al peso total de catalizador;
- una superficie específica del catalizador inferior a 150 m<sup>2</sup>/g, preferentemente comprendida entre 50 y 150 m<sup>2</sup>/g.

45 El catalizador de la segunda etapa de hidrodesulfuración se utiliza preferentemente al menos parcialmente en su forma sulfurada. La sulfuración consiste en hacer pasar la carga que contiene al menos un compuesto de azufre, que una vez descompuesto conduce a la fijación del azufre sobre el catalizador. Esta carga puede ser gaseosa o líquida, por ejemplo hidrógeno que contiene H<sub>2</sub>S, o un líquido que contiene al menos un compuesto de azufre. La etapa de sulfuración puede realizarse in situ, es decir dentro del proceso según la invención, o ex situ, es decir en una unidad dedicada a la sulfuración de catalizadores.

50 Después de la segunda etapa de hidrodesulfuración, el efluente desulfurado tiene un contenido total en azufre generalmente inferior a 50 ppm en peso, preferentemente inferior a 30 ppm en peso y presenta un contenido en mercaptanos generalmente inferior a 10 ppm en peso.

55 De acuerdo con la invención y como se representa en la figura 1, el efluente que se extrae del segundo reactor 9 de hidrodesulfuración se envía a través de la línea 11 a una unidad de separación 12. Preferentemente, antes de ser separado, el efluente del reactor se envía primero a un matraz de separación gas/líquido que permite separar un gas rico en H<sub>2</sub>S del efluente líquido. Este efluente líquido se envía luego a una columna de estabilización para eliminar las últimas trazas de H<sub>2</sub>S solubilizadas y producir un producto de fondo de columna estabilizado, es decir cuya presión de vapor ha sido corregida mediante eliminación de los compuestos hidrocarburos más ligeros. Las etapas de separación de gas/líquido y estabilización son etapas clásicas para el experto en la materia y no se representan en la figura 1.

65 La etapa de separación o de destilación consiste en separar el efluente estabilizado que contiene la mezcla de hidrocarburos en al menos dos cortes de hidrocarburos, a saber, un corte de hidrocarburos ligero y un corte de hidrocarburos pesado, ambos desulfurados. Preferentemente, el punto de corte está generalmente comprendido entre

160 °C y 220 °C, límites incluidos. Con referencia a la figura 1, la unidad de separación utilizada es una columna de destilación configurada para separar en la cabeza de la columna un corte desulfurado ligero 13, equivalente a un corte de gasolina, y en el fondo un corte desulfurado pesado 14 equivalente a un corte de destilado. El corte de gasolina se envía al pool de gasolina y el corte de destilado desulfurado se envía al pool de diésel, queroseno o fuel oil.

Preferentemente, el contenido en azufre en el corte ligero (o corte de gasolina) desulfurado es inferior a 50 ppm en peso, preferentemente inferior a 30 ppm en peso e incluso más preferentemente inferior a 10 ppm en peso. Preferentemente, el contenido en azufre en el corte pesado (o corte de destilado) desulfurado es inferior a 50 ppm en peso, opcionalmente inferior a 30 ppm en peso o incluso inferior a 10 ppm en peso.

También es posible realizar simultáneamente la estabilización y la destilación en columna con extracción lateral y reflujo externo total. El corte de destilado se recupera en el fondo, el corte de gasolina se extrae lateralmente varios platos por debajo del plato de cabeza mientras que los compuestos más ligeros se eliminan en la cabeza de la columna en el efluente gaseoso.

Alternativamente, el efluente de la columna de estabilización que contiene la mezcla de hidrocarburos desulfurados se separa en tres cortes. En este caso, los dos puntos de corte estarán generalmente a aproximadamente 160 °C y a aproximadamente 220 °C. Los tres cortes de hidrocarburos tienen un contenido en azufre total inferior a 50 ppm en peso, preferentemente inferior a 30 ppm en peso y aún más preferentemente inferior a 10 ppm en peso.

Sorprendentemente, los inventores descubrieron que la realización de dos etapas de hidrodesulfuración sucesivamente con una etapa intermedia de eliminación de H<sub>2</sub>S sobre una mezcla de un corte de gasolina y de destilado medio permite en definitiva proporcionar una gasolina desulfurada con un bajo contenido en mercaptanos y sin una pérdida significativa de índice de octano y esto sin requerir condiciones de hidrodesulfuración particularmente severas, que generalmente van acompañadas de una hidrogenación significativa de compuestos de hidrocarburos monoolefínicos. En efecto, se sabe que la pérdida de octano ligada a la hidrogenación de las monoolefinas durante las etapas de hidrodesulfuración es tanto mayor cuanto que el contenido en azufre objetivo es bajo, es decir, cuando se trata de eliminar completamente los compuestos de azufre presentes en la carga.

Según una realización alternativa del proceso según la invención también representado en la figura 1, un primer corte de hidrocarburos de tipo gasolina se envía a un reactor de pretratamiento 15 antes de mezclarse con un segundo corte de hidrocarburos. Como se indicó anteriormente, la carga de hidrocarburos es preferentemente un corte de gasolina de craqueo catalítico que generalmente contiene diolefinas en un contenido comprendido entre el 0,1 y el 3 % en peso. El pretratamiento consiste en una etapa de hidrogenación selectiva de las diolefinas en las correspondientes monoolefinas, que se lleva a cabo en presencia de un catalizador e hidrógeno. El catalizador de hidrogenación selectiva de diolefinas adecuado para el pretratamiento comprende al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII depositados sobre un soporte poroso descrito en las solicitudes de patente FR 2 988 732 y EP 2 161 076 del solicitante. La reacción de hidrogenación selectiva catalítica se lleva a cabo generalmente en presencia de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 80 °C y 220 °C, y preferentemente entre 90 °C y 200 °C, con una velocidad espacial del líquido (LHSV) comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup>, siendo la unidad de velocidad espacial del líquido el litro de carga por litro de catalizador por hora (l/lh). La presión operativa está comprendida entre 0,5 MPa y 5 MPa, preferentemente comprendida entre 1 y 4 MPa.

Generalmente, la gasolina producida contiene menos del 0,5 % en peso de diolefinas, y preferentemente menos del 0,25 % en peso de diolefinas.

Ventajosamente y como se indica en la figura 1, el primer corte de hidrocarburos pretratado se dirige a través de la línea 16 hacia una columna de separación 17 (splitter según la terminología anglosajona) que está diseñada para fraccionar dicha carga pretratada respectivamente en una fracción ligera C5<sup>-</sup> y una fracción pesada C6<sup>+</sup>. La fracción ligera se envía ventajosamente al pool de gasolina a través del conducto 18, mientras que la fracción pesada C6<sup>+</sup> que entra en la línea 1 se hidrodesulfura según el proceso descrito anteriormente, es decir se mezcla con un corte de destilado medio con un bajo contenido en olefinas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (comparativo)

Un catalizador  $\alpha$  de hidrodesulfuración se obtiene mediante la impregnación "sin exceso de solución" de una alúmina de transición en forma de bolas con una superficie específica de 130 m<sup>2</sup>/g y volumen poroso de 0,9 ml/g, con una solución acuosa que contiene molibdeno y cobalto en forma de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto. Luego el catalizador se seca y se calcina al aire a 500 °C. El contenido de cobalto y molibdeno del catalizador  $\alpha$  es del 3 % en peso de CoO y del 10 % en peso de MoOs.

Se colocan 50 ml del catalizador  $\alpha$  en un reactor de hidrodesulfuración tubular de lecho fijo. El catalizador se sulfura primero mediante tratamiento durante 4 horas bajo una presión de 3,4 MPa a 350 °C, en contacto con una carga que consiste en el 2 % en peso de azufre en forma de disulfuro de dimetilo en n-heptano.

La carga tratada C es una gasolina de craqueo catalítico cuyo punto de ebullición inicial es de 61 °C y el punto final es de 162 °C. Su contenido en azufre es de 765 ppm en peso y su índice de bromo (IBr) es de 75,9 g/100 g, lo que corresponde aproximadamente a un 42 % en peso de olefinas.

Esta carga C se trata con el catalizador  $\alpha$ , bajo una presión de 2 MPa, una relación volumétrica de hidrógeno a la carga por tratar ( $H_2/HC$ ) de 300 NI/l y una VVH de 4 h<sup>-1</sup>. Después del tratamiento, el efluente se enfría y el hidrógeno rico en H<sub>2</sub>S se separa de la gasolina líquida, y la gasolina se somete a un tratamiento de extracción mediante inyección de un flujo de hidrógeno para eliminar trazas residuales de H<sub>2</sub>S disuelto en gasolina desulfurada.

La Tabla 1 muestra la influencia de la temperatura involucrada en las tasas de desulfuración y el índice RON de los efluentes desulfurados.

Tabla 1

<b>Análisis de gasolina desulfurada</b>	Temperatura en el reactor de hidrodesulfuración, 285 °C	Temperatura en el reactor de hidrodesulfuración, 295 °C
Mercaptanos, ppm en peso	16	7
Azufre total, ppm en peso	25	12
Tasa de desulfuración, %	96,7	98,4
Pérdida de RON	6,9	8,4

Se observa que cuando aumenta la temperatura utilizada, se mejora la tasa de desulfuración pero a costa de un aumento de la tasa de hidrogenación de las olefinas.

### **Ejemplo 2 (comparativo)**

50 ml de un catalizador  $\beta$  de hidrodesulfuración en forma de extruidos con una superficie específica de 180 m<sup>2</sup>/g cuyo contenido (peso de óxido(s) con respecto al peso total del catalizador) en cobalto, molibdeno y fósforo es respectivamente del 4,4 % en peso de CoO y del 21,3 % en peso de MoO<sub>3</sub> y 6,0 % en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se colocan en un reactor tubular de hidrodesulfuración de lecho fijo. El catalizador se sulfura primero mediante tratamiento durante 4 horas bajo una presión de 2 MPa a 350 °C, en contacto con una carga que consiste en el 2 % en peso de azufre en forma de disulfuro de dimetilo en n-heptano.

La carga tratada D tiene un punto de ebullición inicial de 160 °C y un punto final de 269 °C. Su contenido en azufre es de 5116 ppm en peso y su índice de bromo (IBr) es de 19,5 g/100 g, lo que corresponde aproximadamente a un 10 % en peso de olefinas. La fracción de carga D que tiene un punto de ebullición entre 220 °C y 269 °C es del 26,3 % en peso.

La carga D se trata con el catalizador  $\beta$ , a una temperatura de 300 °C, bajo una presión de 2 MPa, una relación volumétrica de hidrógeno a la carga por tratar ( $H_2/HC$ ) de 300 NI/l y una VVH de 4 h<sup>-1</sup>. Después del tratamiento, el efluente se enfría, el hidrógeno rico en H<sub>2</sub>S se separa del efluente líquido, y el efluente se somete a un tratamiento de extracción mediante inyección de un flujo de hidrógeno para eliminar trazas residuales de H<sub>2</sub>S disuelto antes de analizarse. La Tabla 2 muestra la tasa de desulfuración y el contenido en azufre y mercaptano del efluente desulfurado.

Tabla 2

Análisis	
Mercaptanos, ppm en peso	12
Azufre total, ppm en peso	34
Tasa de desulfuración, %	99,3

### **Ejemplo 3 (comparativo)**

Una carga E testada en el ejemplo 3 es una mezcla que contiene el 50 % en peso de la carga C y el 50 % en peso de la carga D. El punto de ebullición inicial de la mezcla es de 61 °C y el punto final es de 269 °C. Su contenido en azufre es de 2512 ppm en peso y su índice de bromo (IBr) es de 53,4 g/100 g, lo que corresponde aproximadamente a un 29,2 % en peso de olefinas.

Esta carga E se trata en primer lugar sobre el catalizador  $\alpha$ , a una temperatura de 330 °C, bajo una presión de 2 MPa, una relación volumétrica de hidrógeno a la carga por tratar ( $H_2/HC$ ) de 300 NI/l y una VVH de 4 h<sup>-1</sup>. Después del tratamiento, el efluente se enfría, el hidrógeno rico en H<sub>2</sub>S se separa del efluente líquido, y el efluente se somete a un tratamiento de extracción mediante inyección de un flujo de hidrógeno para eliminar trazas residuales de H<sub>2</sub>S disuelto.

A continuación, el efluente se separa en dos cortes: un primer corte (corte de gasolina) con un punto de ebullición final de 160 °C y un segundo corte con un punto inicial de 160 °C.

Tabla 3

Análisis	1 <sup>er</sup> corte	2 <sup>o</sup> corte
	61 °C-160 °C	160 °C-269 °C
Mercaptanos, ppm en peso	6	8
Azufre total, ppm en peso	6	49
Tasa de desulfuración, %	99,2	99
Pérdida de RON	9,8	No aplicable

#### **Ejemplo 4 (según la invención)**

La carga E utilizada en el ejemplo 3 se trata en una primera etapa de hidrodesulfuración sobre el catalizador  $\beta$ , a una temperatura de 260 °C, bajo una presión de 2 MPa, una relación volumétrica de hidrógeno a la carga por tratar ( $H_2/HC$ ) de 300 NI/l y una VVH de 4 h<sup>-1</sup>. Después del tratamiento, el efluente resultante de la primera etapa de hidrodesulfuración se enfría, el hidrógeno rico en H<sub>2</sub>S se separa del efluente líquido, y el efluente se somete a un tratamiento de extracción mediante inyección de un flujo de hidrógeno para eliminar las trazas residuales de H<sub>2</sub>S disuelto. El efluente extraído constituye la carga F tratada en la segunda etapa de hidrodesulfuración.

A continuación, la carga F se trata en una segunda etapa de hidrodesulfuración sobre el catalizador  $\alpha$ , a una temperatura de 280 °C, bajo una presión de 2 MPa, con una relación volumétrica de hidrógeno a carga por tratar ( $H_2/HC$ ) de 300 l/l y una VVH de 4 h<sup>-1</sup>. Después del tratamiento, el efluente resultante de la segunda etapa de hidrodesulfuración se enfría, el hidrógeno rico en H<sub>2</sub>S se separa del efluente líquido, y el efluente se somete a un tratamiento de extracción mediante inyección de un flujo de hidrógeno para eliminar trazas residuales de H<sub>2</sub>S disuelto.

A continuación, el efluente de la segunda etapa de hidrodesulfuración se separa en dos cortes: un primer corte (corte de gasolina) con un punto de ebullición final de 160 °C y un segundo corte con un punto inicial de 160 °C.

Tabla 4

Referencias	1 <sup>er</sup> corte	2 <sup>o</sup> corte
	61 °C-160 °C	160 °C-269 °C
Mercaptanos, ppm en peso	7	11
Azufre total, ppm en peso	9	42
Tasa de desulfuración, %	98,8	99,2
Pérdida de RON	5,9	No aplicable

El ejemplo 4 muestra que es posible, a partir de una mezcla de hidrocarburos que comprende al menos un primer corte de hidrocarburos que tiene una temperatura de ebullición entre 61° y 160 °C y cuyo contenido en olefinas es del 42 % en peso y un segundo corte de hidrocarburos que tiene un punto de ebullición entre 160° y 269 °C cuya fracción que tiene un punto de ebullición superior a 220 °C es del 26,3 %, obtener dos cortes desulfurados cuyo contenido en azufre sea respectivamente inferior a 10 ppm en peso de azufre para el corte desulfurado que tiene una temperatura de ebullición entre 61 °C y 160 °C e inferior a 50 ppm en peso de azufre para el corte desulfurado que tiene una temperatura de ebullición entre 160° y 269 °C limitando al mismo tiempo la pérdida del índice RON ligada en particular a la hidrogenación de parte de las olefinas presentes en la mezcla.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción simultánea de dos cortes de hidrocarburos con bajo contenido en azufre a partir de una mezcla de hidrocarburos que tiene una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 35 °C y 100 °C y una temperatura de punto de ebullición final comprendida entre 260 °C y 340 °C y con un contenido en azufre total comprendido entre 30 y 10.000 ppm en peso, dicha mezcla de hidrocarburos está constituida por:
- una primera fracción que comprende hidrocarburos que tiene un intervalo de temperaturas de ebullición comprendido entre la temperatura de ebullición inicial de la mezcla y 160 °C y cuyo contenido en olefinas está comprendido entre el 20 y el 80 % en peso de dicho primer corte y seleccionándose la primera fracción de un corte de gasolina olefínica resultante de una unidad de craqueo catalítico, de craqueo por vapor, de coquización y de viscorreducción, representando la primera fracción entre el 30 y el 70 % en peso de la mezcla, y
  - una segunda fracción que comprende hidrocarburos que tiene un intervalo de temperaturas de ebullición comprendido entre 160 °C y la temperatura de ebullición final de la mezcla, comprendiendo dicha segunda fracción al menos el 10 % en peso de hidrocarburos que tiene un contenido en azufre total de ebullición comprendido entre 220 °C y la temperatura de ebullición final de la mezcla, siendo la segunda fracción un aceite ligero resultante de una unidad de craqueo catalítico,
- comprendiendo el proceso las siguientes etapas:
- a) se trata en un primer reactor dicha mezcla que está constituida por dicha primera fracción y por dicha segunda fracción en una primera etapa de hidrosulfuración en presencia de hidrógeno y un catalizador que comprende al menos un metal del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y un soporte, estando el contenido en metal(es) del grupo VIII comprendido entre el 1,5 y el 9 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIII y estando el contenido en metal(s) del grupo VIB comprendido entre el 4 y el 40 % en peso de óxido(s) de metal(es) del grupo VIB, la relación molar metal(es) del grupo VIII a metal(es) del grupo VIB en el catalizador en forma de óxido está comprendida entre 0,1 y 0,8, realizándose la primera etapa de hidrosulfuración a una temperatura comprendida entre 200 y 400 °C, a una presión comprendida entre 1 y 10 MPa, con una velocidad espacial del líquido comprendida entre 0,1 y 10 h<sup>-1</sup> y con una relación (volumen de hidrógeno/volumen de mezcla de hidrocarburos) comprendida entre 50 y 500 Nlitro/litro;
  - b) se elimina el sulfuro de hidrógeno del efluente parcialmente desulfurado resultante de la etapa a);
  - c) se trata en un segundo reactor la mezcla parcialmente desulfurada resultante de la etapa b) en una segunda etapa de hidrosulfuración en presencia de hidrógeno y de un catalizador que comprende al menos un elemento del grupo VIII, al menos un elemento del grupo VIB y un soporte, estando el contenido en metal(es) del grupo VIII comprendido entre el 0,5 y el 15 % en peso de óxido(s) de metal(s) del grupo VIII y estando el contenido en metal(s) del grupo VIB comprendido entre el 1,5 y el 60 % en peso de óxido(s) metálico(s) del grupo VIB, realizándose la segunda etapa de hidrosulfuración a una temperatura comprendida entre 205 y 500 °C, a una presión entre 1 y 3 MPa, con una velocidad espacial del líquido comprendida entre 1 y 10 h<sup>-1</sup> y con una relación (volumen de hidrógeno/volumen de mezcla) de entre 50 y 500 Nlitro/litro, siendo la temperatura de la segunda etapa de hidrosulfuración c) superior a la de la primera etapa de hidrosulfuración a); y
  - d) se fracciona la mezcla desulfurada resultante de la etapa c) en al menos dos cortes de hidrocarburos ligero y pesado, teniendo el corte de hidrocarburos ligero una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 35 °C y 100 °C y una temperatura de ebullición final comprendida entre 160 °C y 220 °C y cuyo contenido en azufre total es inferior a 50 ppm en peso y teniendo el corte de hidrocarburos pesado una temperatura de ebullición inicial comprendida entre 160 °C y 220 °C y una temperatura de ebullición final comprendida entre 260 °C y 340 °C.
2. Proceso según la reivindicación 1 en donde el catalizador de la etapa a) comprende un metal del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto y un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno.
3. Proceso según la reivindicación 2, en donde el catalizador de la etapa a) comprende fósforo.
4. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de la etapa c) comprende un metal del grupo VIII seleccionado entre el níquel y el cobalto y un metal del grupo VIB seleccionado entre el molibdeno y el tungsteno.
5. Proceso según la reivindicación 4, en donde el catalizador de la etapa a) comprende además fósforo.
6. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera fracción de hidrocarburos es un corte de gasolina resultante de una unidad de craqueo catalítico.
7. Proceso según la reivindicación 6, en donde la primera fracción de hidrocarburos es un corte de hidrocarburos C6<sup>+</sup> obtenido por destilación de un corte de gasolina resultante de una unidad de craqueo catalítico.
8. Proceso según la reivindicación 7, en donde antes de la etapa de destilación el corte de gasolina se ha sometido a una etapa de hidrogenación selectiva de las diolefinas presentes en dicho corte de gasolina.
9. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de la etapa c) es al menos 5 °C superior a la temperatura de la etapa a).

10. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de la etapa c) es al menos 10 °C superior a la temperatura de la etapa a).
- 5 11. Proceso según las reivindicaciones 6 y 8, en donde antes de la etapa a) se realiza una etapa de mezcla del primer y segundo cortes de hidrocarburos aguas arriba del reactor de la primera etapa de hidrodesulfuración.
12. Proceso según las reivindicaciones 6 y 8, en donde en el reactor de la primera etapa de hidrodesulfuración se realiza una mezcla del primer y segundo cortes de hidrocarburos.

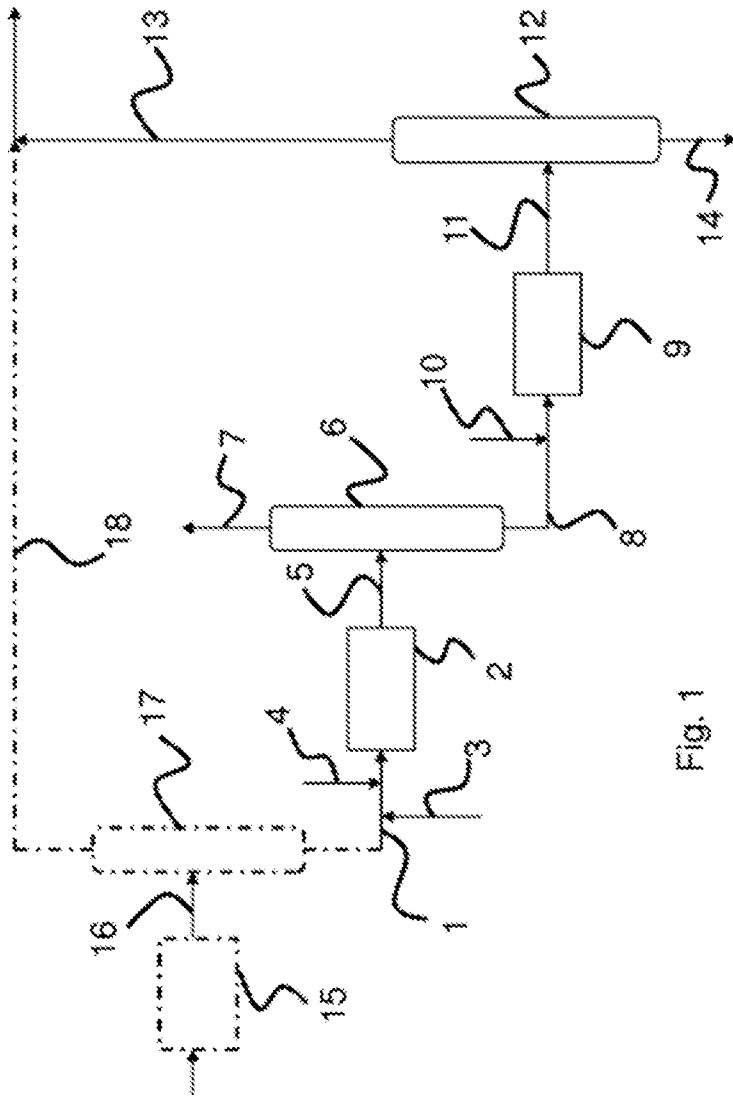


Fig. 1