



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 619**

51 Int. Cl.:
C10G 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02796295 .0**

86 Fecha de presentación : **14.08.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1427796**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

54 Título: **Procedimiento para reducir el contenido en compuestos de sulfuro en una fracción ligera de petróleo.**

30 Prioridad: **31.08.2001 FR 01 11314**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **TotalFinaElf France
Tour Total, 24, cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es: **Crespin, Pierre;
Decker, Sébastien;
Hutschka, François y
Remy, Emmanuelle**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 266 619 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).

ES 2 266 619 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para reducir el contenido en compuestos de sulfuro en una fracción ligera de petróleo.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere al tratamiento de fracciones de petróleo para producir carburantes de muy bajo contenido en compuestos azufrados, a fin de cumplir con las nuevas normas en vigor con respecto al medio ambiente en numerosos países.

10 La invención es aplicable en las refinerías de petróleo bruto.

Estado de la técnica anterior

15 En numerosos países, los reglamentos con respecto al medio ambiente imponen límites cada vez más severos de contenido en compuestos azufrados de las gasolinas.

A principios del año 2005, las gasolinas debían tener un contenido en compuestos azufrados inferior a 10 ppm en peso.

20 Los procedimientos conocidos para producir gasolinas de muy bajo contenido en compuestos azufrados consisten en hidrotrear las gasolinas azufradas en presencia de uno o varios catalizadores selectivos con respecto a los compuestos azufrados en reactores de lechos fijos, siendo escogidos los catalizadores en función de los puntos de fracciones de las gasolinas que deben ser desulfuradas.

25 A pesar del carácter selectivo de los catalizadores utilizados, siempre se producen reacciones de hidrogenación de las olefinas contenidas en las gasolinas tratadas, que tienen por consecuencia una pérdida de índice de octano.

30 Para compensar esta pérdida, es necesario tratar la gasolina desulfurada, por ejemplo en una unidad de isomerización.

Además, los procedimientos de hidrodesulfuración catalítica clásicos conducen a reacciones de craqueo parásitos, que disminuyen el rendimiento en gasolina de este tipo de procedimientos.

35 La puesta en práctica de estos procedimientos requiere equipos costosos debido a las elevadas presiones y temperaturas a las cuales deben funcionar.

Además, son consumidores de hidrógeno, el cual es un producto caro.

40 Se puede producir también gasolinas de muy bajo contenido en azufre mediante un procedimiento conocido para reducir la cantidad de azufre en una fracción de petróleo, descrito en la solicitud internacional de patente No. WO 00/77124.

Este procedimiento consiste en ejecutar las operaciones siguientes:

- 45
- a) poner en contacto la fracción de petróleo que comprende hidrocarburos y compuestos azufrados con una masa adsorbente selectiva para la adsorción de dichos compuestos azufrados, en unas condiciones de adsorción tales que se asegure la adsorción de los compuestos azufrados sobre la masa adsorbente, para obtener un efluente de hidrocarburos desulfurados,
 - 50 b) recoger dicho efluente de hidrocarburos desulfurados,
 - c) desorber los compuestos sulfurados fijados sobre la masa adsorbente, poniendo esta última en contacto con un desorbente, para obtener un efluente de desorción que comprende dicho desorbente y los compuestos azufrados,
 - 55 d) tratar el efluente de desorción para eliminar los compuestos azufrados de dicho efluente y recoger un desorbente desulfurado.

60 Esta última operación consiste generalmente en hidrotrear el efluente de desorción dentro de un reactor catalítico ya existente o por crear.

En ambos casos, se trata de una operación costosa.

65 Si el desorbente es una fracción de petróleo de muy bajo contenido en azufre que ha sido obtenida por hidrotreamiento, esta fracción debe ser hidrotreada una segunda vez.

ES 2 266 619 T3

Explicación de la invención

La presente invención tiene precisamente por objeto remediar estos inconvenientes y proporcionar un procedimiento económico de producción de gasolina de bajo contenido en azufre.

5

Para ello, propone un procedimiento de reducción del contenido en compuestos azufrados de una fracción de petróleo que tiene un punto de destilación un 95% inferior a 150°C, caracterizado porque se efectúan sucesivamente las operaciones siguientes:

10

a) puesta en contacto de la fracción de petróleo con una masa adsorbente a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C y a una presión absoluta superior a $3 \cdot 10^5$ Pa, a fin de que la fracción de petróleo esté en estado líquido, para fijar selectivamente los compuestos azufrados sobre la masa adsorbente y obtener una fracción de petróleo desulfurada,

15

b) puesta en contacto de la masa adsorbente cargada de compuestos azufrados con un gas desorbente, a una temperatura comprendida entre 20 y 150°C, a una presión absoluta inferior a $2 \cdot 10^5$ Pa, a fin de que los compuestos azufrados estén en estado gaseoso, para desorber los compuestos azufrados y obtener un efluente gaseoso que incluya los compuestos azufrados,

20

c) compresión del efluente gaseoso que comprende los compuestos azufrados, a una presión absoluta comprendida entre $2 \cdot 10^5$ Pa y $6 \cdot 10^5$ Pa, a fin de conducir de nuevo en parte los compuestos azufrados al estado líquido,

25

d) puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido absorbente en unas condiciones que permitan la absorción de los compuestos azufrados gaseosos por el hidrocarburo líquido, para obtener, de una parte, un flujo gaseoso con un bajo contenido en compuestos azufrados y, de otra parte, un hidrocarburo líquido rico en compuestos azufrados.

Las operaciones c) y d) pueden realizarse ventajosamente al mismo tiempo.

30

En una forma de puesta en práctica del procedimiento de la invención, el hidrocarburo líquido absorbente es una gasolina que proviene directamente de la destilación atmosférica de un petróleo bruto.

El gas desorbente puede incluir al menos un gas escogido en el grupo constituido por hidrógeno, nitrógeno, argón, dióxido de carbono y un hidrocarburo gaseoso que comprenda 1 a 4 átomos de carbono.

35

El procedimiento de la invención comprende preferiblemente una operación adicional e) de reciclado del flujo gaseoso de bajo contenido en compuestos azufrados obtenido por la operación d) para realizar la operación b).

40

El procedimiento de la invención puede también incluir una operación f) de puesta en contacto de la masa adsorbente con un hidrocarburo líquido muy poco cargado en compuestos azufrados a una presión absoluta superior a $3 \cdot 10^5$ Pa y a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C, para mejorar la selectividad de adsorción de compuestos azufrados con respecto a los hidrocarburos en particular olefínicos.

45

El hidrocarburo líquido muy poco cargado en compuestos azufrados de la operación f) es ventajosamente una parte de la fracción de petróleo desulfurada obtenida a la salida de la operación a).

El hidrocarburo líquido utilizado en la operación f) es preferiblemente un hidrocarburo ligero que contiene menos de un 1% de olefinas y cuyo contenido en azufre es inferior a 5 ppm en peso.

50

El procedimiento de la invención puede ventajosamente comprender también una operación preliminar de eliminación del agua y de los mercaptanos de la fracción de petróleo que debe ser desulfurizada.

La compresión en la etapa c) del efluente gaseoso que comprende los compuestos azufrados puede realizarse mediante al menos un dispositivo de tipo eyector-separador con fluido motor líquido.

55

El fluido motor del dispositivo de tipo eyector-separador puede ser una gasolina proveniente directamente de la destilación atmosférica del petróleo bruto.

Preferiblemente, la puesta en contacto de la etapa d) del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido adsorbente se realiza en el dispositivo de tipo eyector-separador que acaba de ser mencionado.

60

La operación de puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido absorbente puede realizarse también en una columna de absorción destinada a esta operación.

65

Alternativamente, esta operación de puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido adsorbente puede realizarse, de una parte, en el dispositivo precitado de tipo eyector-separador y, de otra parte, en una columna de absorción.

ES 2 266 619 T3

La invención tiene también por objeto el uso del procedimiento de reducción del contenido en compuestos azufrados en la desulfuración de una fracción de petróleo con un contenido en olefinas superior a un 20% en peso.

5 El procedimiento de la invención puede ser puesto en práctica con equipos que no tienen que soportar temperaturas y presiones altas, y que son por consiguiente realizables a costes claramente inferiores a los costes de realización de los dispositivos para la puesta en práctica de los procedimientos clásicos de hidrodesulfuración catalítica.

Breve descripción de los dibujos

10 La invención se comprenderá mejor con ayuda del dibujo anexo, en el cual la figura 1 representa esquemáticamente una unidad de desulfuración de una gasolina ligera de craqueador catalítico, que pone en práctica el procedimiento de la invención.

Explicación detallada de la invención

15 De manera general, el procedimiento de la invención tiene por objeto reducir la cantidad de azufre en una fracción de petróleo ligera con una pérdida de octano muy pequeña y de forma económica, ya que consume muy poco hidrógeno y evita pérdidas de rendimiento en gasolina.

20 La figura 1 representa esquemáticamente una unidad de tratamiento de una gasolina ligera de craqueador catalítico que presenta un punto de destilación a un 95% inferior a 150°C, medido según la norma ASTM D86.

25 Esta gasolina ligera rica en olefinas, que constituye la carga de la unidad de tratamiento, llega por la línea 1 en el adsorbedor 3, a través de la válvula 2d abierta, luego atraviesa este adsorbedor que contiene una masa adsorbente 4 constituida por granos de alúmina o de sílice, estando cerradas las válvulas 2a y 2c.

30 En su paso al adsorbedor 3, la gasolina ligera entra en contacto con los granos de alúmina o de sílice a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C y a una presión absoluta superior a $3 \cdot 10^5$ Pa, por ejemplo $4,5 \cdot 10^5$ Pa. Por un fenómeno de adsorción selectiva, los compuestos azufrados contenidos en la gasolina se fijan al menos parcialmente a la superficie de los granos de alúmina o de sílice.

A la salida del adsorbedor 3, se obtiene una gasolina ligera de muy bajo contenido en azufre, la cual es evacuada por la línea 8 a través de la válvula 7a abierta, estando cerradas las válvulas 7b y 7d.

35 Cuando la masa adsorbente 4 está saturada por los compuestos azufrados que ha fijado, la carga que debe ser desulfurada es orientada por acción sobre las válvulas 2a a 2d y 7a a 7d hacia el adsorbedor 5, el cual también contiene una masa adsorbente 6 en forma de granos de alúmina o de sílice.

40 Cuando la masa adsorbente 6 está saturada, la carga que debe ser desulfurada es orientada de nuevo hacia el adsorbedor 3.

Mientras uno de los adsorbedores es atravesado por la carga a desulfurar, el otro funciona en desorción.

45 El número de adsorbedores indicados en la figura 1 es sólo indicativo y, según la naturaleza de la carga tratada y el contenido en azufre deseado a la salida de la unidad, se puede prever tener más de dos adsorbedores o conjuntos de adsorbedores que funcionen alternativamente en adsorción y desorción.

50 Para desorber la masa adsorbente 6 contenida en el adsorbedor 5, el hidrógeno que llega por el conducto 12 es calentado en su paso en el intercambiador de calor 11, luego es introducido en el adsorbedor 5 a través de la válvula 7c abierta, estando cerradas las válvulas 7b y 7d. Este hidrógeno calentado atraviesa el adsorbedor 5.

Durante este recorrido, es puesto en contacto con la masa 6 adsorbente cargada en compuestos azufrados, a una temperatura comprendida entre 20 y 150°C y a una presión absoluta inferior a $2 \cdot 10^5$ Pa.

55 En estas condiciones, la presión parcial de los hidrocarburos azufrados adsorbidos es suficientemente elevada para que se produzca la vaporización y por consiguiente la desorción de estos compuestos azufrados.

Este fenómeno de desorción se acentúa por la corriente de hidrógeno que atraviesa el adsorbedor 5.

60 El hidrógeno caliente en contacto con los granos de alúmina o de sílice se carga de compuestos azufrados para formar un efluente gaseoso azufrado, que sale del adsorbedor 5 por la línea 13 a través de la válvula 2b abierta, estando cerradas las válvulas 2c y 2a.

65 La baja presión en el adsorbedor 5 se obtiene mediante un eyector 14 de alimentación líquida, conectado por la línea 19 a una bomba 20 de alimentación y a un balón separador 15.

El líquido motor del eyector 14 es una gasolina, azufrada o no, que presenta propiedades de absorción de los

ES 2 266 619 T3

compuestos azufrados en las condiciones de funcionamiento del eyector 14 y del separador 15, por ejemplo gasolina proveniente directamente de la destilación de un petróleo bruto o una nafta.

5 El efluente gaseoso cargado en compuestos azufrados que sale del adsorbedor 5 es aspirado por el eyector 14 a través de la línea 13, luego es puesto en contacto, en la parte hacia arriba del eyector 14, con el líquido motor con el cual se mezcla. El efluente gaseoso cargado en compuestos azufrados es comprimido de este modo y parcialmente licuado en la parte hacia abajo del eyector 14, luego separado en el separador 15 en una fase gaseosa y una fase líquida.

10 El eyector 14 y el separador 15 permiten obtener una presión absoluta inferior a $2 \cdot 10^5$ Pa en el adsorbedor 5, y una presión absoluta de la mezcla constituida por el líquido motor y el efluente gaseoso cargado de compuestos azufrados, comprendida entre $2 \cdot 10^5$ Pa y $6 \cdot 10^5$ Pa en la parte hacia abajo del eyector 14 y en el separador 15.

15 En estas condiciones de presión y de temperatura, los compuestos azufrados contenidos en el efluente gaseoso proveniente del adsorbedor 5 son absorbidos al menos en parte por el líquido motor para formar una gasolina cargada en azufre, que es extraída parcialmente en el fondo del separador 15 por la línea 16.

Esta parte de gasolina extraída es enfriada por su paso a través del intercambiador 17, luego reciclada a la aspiración de la bomba 20.

20 El excedente de gasolina en el fondo del separador 15 es extraído por la línea 28.

Para compensar esta última extracción, se efectúa una adición de líquido motor hacia arriba de la bomba 20 por la línea 21, que conecta la aspiración de la bomba 20 a la línea 22 de llegada de la gasolina, conectada ella misma a un depósito de gasolina no representado.

25 La fase gaseosa que sale del separador 15 por la línea 18 entra en el adsorbedor 23, en el cual es puesta en contacto con un líquido absorbente, que es la misma gasolina que la utilizada como líquido motor del eyector 14.

30 Para ello, una rampa 25 de riego situada en la parte superior del adsorbedor 23 está conectada por la línea 24 a la línea 22 de llegada de gasolina.

Los compuestos azufrados contenidos en la fase gaseosa proveniente del separador 15 son absorbidos por la gasolina inyectada en la parte superior del adsorbedor 23.

35 Un flujo de gas de muy bajo contenido en compuestos azufrados es extraído a la cabeza del adsorbedor 23 y reciclado por la línea 27 como desorbente hacia arriba del intercambiador 11.

40 La gasolina cargada en compuestos azufrados absorbidos es extraída por la línea 26 en el fondo del adsorbedor 23 y mezclada con la gasolina extraída por la línea 28 en el fondo del separador 15, para formar un flujo de hidrocarburos líquidos que comprenden los compuestos azufrados desorbidos de la masa adsorbente 6.

Este flujo de hidrocarburos líquidos es tratado luego de manera convencional en una unidad de hidrotratamiento no representada en la figura 1.

45 Cuando ha terminado la desorción, el adsorbedor 5 queda disponible para funcionar en adsorción en sustitución del adsorbedor 3, el cual puede ya funcionar en desorción.

El paso de un funcionamiento a otro se efectúa por conmutación de las válvulas 2a a 2d y 7a a 7d.

50 Antes de pasar al modo de desorción, el adsorbedor saturado es vaciado previamente de su contenido líquido y despresurizado.

A la inversa, antes de pasar al modo de adsorción, el adsorbedor regenerado es represurizado previamente mediante una red gaseosa disponible, por ejemplo una red de hidrógeno.

55 Para mejorar la desorción, antes de hacer funcionar el adsorbedor 5 en adsorción, se puede ventajosamente poner en contacto la masa adsorbente 6 con un hidrocarburo ligero líquido que contenga menos de un 1% de olefinas y con un contenido en azufre inferior a 5 ppm en peso.

60 Para mejorar la selectividad de adsorción de los compuestos azufrados por la masa adsorbente con respecto a los hidrocarburos y en particular a las olefinas, se puede también poner en contacto la masa adsorbente 6 con la fracción de petróleo desulfurada obtenida durante la operación a) del procedimiento de la invención, en unas condiciones de presión y de temperatura que aseguren que esta fracción esté en estado líquido, por ejemplo a una temperatura de 30°C y a una presión absoluta de $3,5 \cdot 10^5$ Pa.

65 Estas operaciones complementarias se realizan con medios conocidos del experto en el campo de la invención, no representados en la figura 1.

ES 2 266 619 T3

Gracias al procedimiento de la invención, es posible reducir el contenido en compuestos azufrados de una fracción ligera de petróleo a un valor muy bajo, sin utilizar un hidrocarburo que no contenga azufre. Su puesta en práctica no requiere por consiguiente capacidades de hidrotreatmento adicionales costosas.

5 Otra ventaja del procedimiento de la invención reside en el hecho de que no hay hidrogenación de las olefinas contenidas en la fracción de petróleo tratada y por consiguiente no hay pérdida de octano, como con los procedimientos de hidrodesulfuración conocidos.

10 El procedimiento de la invención tiene también la ventaja de consumir poca energía y de utilizar flujos disponibles en las refinerías de petróleo, lo cual hace que su explotación sea económica.

15 Se observará que la puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido procedente del adsorbedor 5 con un hidrocarburo líquido absorbente se realiza, de una parte, en el eyector 14 y el separador 15 y, de otra parte, en el adsorbedor 23.

20 Según la tasa más o menos elevada de desulfuración deseada para la gasolina ligera tratada, la alúmina o la sílice deben ser más o menos bien regeneradas. Si se desea una tasa de desulfuración poco elevada, se puede utilizar hidrógeno con un contenido relativamente alto en compuestos azufrados para regenerar la alúmina o la sílice. En este caso, el contacto entre el efluente gaseoso cargado en compuestos azufrados que sale del adsorbedor 5 y el hidrocarburo absorbente también utilizado como líquido motor en el dispositivo eyector-separador es suficiente, en cual caso el paso del efluente gaseoso en el adsorbedor 23 ya no es necesario, lo cual hace que el procedimiento de la invención sea aún más económico.

25 Para aumentar el contacto del efluente gaseoso comprimido proveniente del adsorbedor 5 con el hidrocarburo líquido absorbente, se puede montar en serie varios dispositivos eyectores-separadores.

Los Ejemplos siguientes y que no tienen carácter limitativo, ilustran las aplicaciones del procedimiento de acuerdo con la invención a diversas fracciones de petróleo.

30 Ejemplo 1

1.1. Características de la fracción de petróleo tratada:

Naturaleza de los compuestos	Contenido
Parafinas	31,95% en peso
Olefinas	61,34% en peso
Naftenos	3,70% en peso
Aromáticos	2,56% en peso
Azufre (mercaptanos y tiofenos)	448 ppm en peso

1.2. Condiciones operativas de adsorción:

50 - Masa adsorbente:

- Naturaleza: alúmina activada a 450°C en corriente de hidrógeno,
- superficie específica: 220 m²/g,
- tipo CK-300, fabricada por la firma Ketjen,

55 - Condiciones de presión y temperatura:

- Presión: 5.105 Pa absolutos,
- Temperatura ambiente (aproximadamente 20°C).

60 - Velocidad espacial en el adsorbedor:

- pph = aproximadamente 1h⁻¹,
- vvh = aproximadamente 1h⁻¹.

ES 2 266 619 T3

pph representa el peso de gasolina ligera puesta en contacto con un cierto peso de masa adsorbente y por unidad de tiempo.

vvh representa el volumen de gasolina ligera puesta en contacto con la masa adsorbente del adsorbedor por unidad de volumen de esta masa adsorbente.

- Tiempo de puesta en contacto: 100 minutos.

Este tiempo representa el tiempo durante el cual la gasolina tratada con la masa adsorbente del adsorbedor asegura un contenido residual en compuestos azufrados inferior a 110 ppm en peso.

- Capacidad de retención de los compuestos azufrados medida en un período de adsorción de 6 horas: 1,35 g de compuestos azufrados por kg de masa adsorbente.

1.3. Características de la gasolina desulfurada producida:

- Contenido en compuestos azufrados: 110 ppm en peso,
- Contenido en olefinas: aproximadamente un 61% en peso.

1.4. Condiciones de desorción:

Corriente de hidrógeno durante 2 horas, a una temperatura de 60°C, a una presión absoluta de 0,1.10⁵ Pa.

1.5. Líquido motor del eyector y líquido absorbedor:

Gasolina procedente directamente de la destilación de un petróleo bruto.

Ejemplo 2

1.1. Características de la fracción de petróleo tratada:

Naturaleza de los compuestos	Contenido
Parafinas	31,95% en peso
Olefinas	61,34% en peso
Naftenos	3,70% en peso
Aromáticos	2,56% en peso
Azufre (tiofenos)	184 ppm en peso

1.2. Condiciones operativas de adsorción:

- Masa adsorbente:

- Naturaleza: alúmina activada a 450°C en corriente de hidrógeno,
- superficie específica: 220 m²/g
- tipo CK-300, fabricada por la firma Ketjen

- Condiciones de presión y temperatura:

- Presión: 5.105 Pa absolutos,
- Temperatura ambiente (aproximadamente 20°C)

- Velocidad espacial en el adsorbedor:

- pph = aproximadamente 1h⁻¹,
- vvh = aproximadamente 1h⁻¹

ES 2 266 619 T3

pph representa el peso de gasolina ligera puesta en contacto con un cierto peso de masa adsorbente y por unidad de tiempo,

vvh representa el volumen de gasolina ligera puesta en contacto con la masa adsorbente por unidad de volumen de esta masa adsorbente.

- Tiempo de puesta en contacto: 100 minutos.

Este tiempo representa el tiempo durante el cual la gasolina tratada con la masa adsorbente del adsorbedor asegura un contenido residual en compuestos azufrados inferior a 30 ppm en peso.

- capacidad de retención de los compuestos azufrados medida en un período de adsorción de 6 horas: 0,15 g de compuestos azufrados por kg. de masa adsorbente.

1.3. Características de la gasolina desulfurada producida:

- Contenido en compuestos azufrados: 30 ppm en peso,
- Contenido en olefinas: aproximadamente un 61% en peso.

1.4. Condiciones de desorción:

Corriente de hidrógeno durante 2 horas, a una temperatura de 60°C, a una presión absoluta de 0,1.10⁵ Pa.

1.5. Líquido motor del eyector y líquido absorbedor:

Gasolina procedente directamente de la destilación de un petróleo bruto.

Ejemplo 3

1.1. Características de la fracción de petróleo tratada:

Naturaleza de los compuestos	Contenido
Parafinas	31,95% en peso
Olefinas	61,34% en peso
Naftenos	3,70% en peso
Aromáticos	2,56% en peso
Azufre (tiofenos)	184 ppm en peso

1.2. Condiciones operativas de adsorción:

- Masa adsorbente:
 - Naturaleza: sílice activada a 150°C en corriente de hidrógeno,
 - Superficie específica: 600 m²/g.
- Condiciones de presión y temperatura:
 - Presión: 5.10⁵ Pa absolutos,
 - Temperatura: ambiente aproximadamente 20°C.
- Velocidad espacial en el adsorbedor:
 - pph = aproximadamente 1h-1,
 - vvh = aproximadamente 1h⁻¹,

pph representa el peso de gasolina ligera puesta en contacto con un cierto peso de masa adsorbente y por unidad de tiempo.

ES 2 266 619 T3

vvh representa el volumen de gasolina ligera puesta en contacto con la masa adsorbente por unidad de volumen de esta masa adsorbente.

- Tiempo de puesta en contacto: 100 minutos.

Este tiempo representa el tiempo durante el cual la gasolina tratada con la masa adsorbente del adsorbedor asegura un contenido residual en compuestos azufrados inferior a 20 ppm en peso.

- Capacidad de retención de los compuestos azufrados medida en un período de adsorción de 6 horas: 0,25 g de compuestos azufrados por kg. de masa adsorbente.

1.3. Características de la gasolina desulfurada producida:

- Contenido en compuestos azufrados: 20 ppm en peso,
- Contenido en olefinas: aproximadamente un 55% en peso.

1.4. Condiciones de desorción:

Corriente de hidrógeno durante 2 horas, a una temperatura de 60°C, a una presión absoluta de 0,1.10⁵ Pa.

1.5. Líquido motor del eyector y líquido absorbedor:

Gasolina procedente directamente de la destilación de un petróleo bruto.

TABLAS RECAPITULATIVAS

	Contenido en compuestos azufrados (ppm en peso)	
	Gasolina ligera por desulfurizar	Gasolina desulfurada producida
Ejemplo 1	448	110
Ejemplo 2	184	30
Ejemplo 3	184	20

	Contenido en olefinas (% en peso)	
	Gasolina ligera por desulfurizar	Gasolina desulfurada producida
Ejemplo 1	61,34	61
Ejemplo 2	61,34	61
Ejemplo 3	61,34	55

Los resultados anotados en estas tablas recapitulativas muestran por consiguiente la eficacia del procedimiento de la invención para reducir el contenido en compuestos azufrados de una gasolina ligera, sin disminuir sensiblemente el contenido en olefinas y por consiguiente con una pérdida baja en índice de octano.

ES 2 266 619 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para reducir el contenido en compuestos azufrados de una fracción de petróleo que tiene un punto de destilación un 95% inferior a 150°C, **caracterizado** porque se efectúan sucesivamente las operaciones siguientes:
- 10 a) puesta en contacto de la fracción de petróleo con una masa adsorbente a una temperatura comprendida entre 20 y 60° C y a una presión absoluta superior a $3 \cdot 10^5$ Pa, a fin de que la fracción de petróleo esté en estado líquido, para fijar selectivamente los compuestos azufrados sobre la masa adsorbente y obtener una fracción de petróleo desulfurada.
- 15 b) puesta en contacto de la masa adsorbente cargada de compuestos azufrados con un gas desorbente, a una temperatura comprendida entre 20 y 150°C, a una presión absoluta inferior a $2 \cdot 10^5$ Pa, a fin de que los compuestos azufrados estén en estado gaseoso, para desorber los compuestos azufrados y obtener un efluente gaseoso que comprende los compuestos azufrados,
- 20 c) compresión del efluente gaseoso que comprende los compuestos azufrados, a una presión absoluta comprendida entre $2 \cdot 10^5$ Pa y $6 \cdot 10^5$ Pa, a fin de conducir de nuevo en parte los compuestos azufrados al estado líquido,
- 25 d) puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido absorbente en unas condiciones que permitan la absorción de los compuestos azufrados gaseosos por el hidrocarburo líquido y obtener, de una parte, un flujo gaseoso con un bajo contenido en compuestos azufrados y, de otra parte, un hidrocarburo líquido rico en compuestos azufrados.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las operaciones c) y d) se realizan simultáneamente.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el hidrocarburo líquido absorbente es una gasolina proveniente directamente de la destilación atmosférica de un petróleo bruto.
- 40 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el gas desorbente incluye al menos un gas escogido en el grupo constituido por hidrógeno, nitrógeno, argón, dióxido de carbono y un hidrocarburo gaseoso que comprende 1 a 4 átomos de carbono.
- 45 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque comprende además una operación e) de reciclado del flujo gaseoso de bajo contenido en compuestos azufrados obtenido por la operación d) para realizar la operación b).
- 50 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque comprende además una operación f) de puesta en contacto de la masa adsorbente con un hidrocarburo líquido muy poco cargado en compuestos azufrados, a una presión absoluta superior a $3 \cdot 10^5$ Pa y una temperatura comprendida entre 20 y 60°C, para mejorar la selectividad de adsorción de los compuestos azufrados con respecto a los hidrocarburos en particular olefínicos.
- 55 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el hidrocarburo líquido muy poco cargado en compuestos azufrados es una parte de la fracción de petróleo desulfurada obtenida a la salida de la operación a).
- 60 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizado** porque el hidrocarburo líquido utilizado en la operación f) es un hidrocarburo ligero que contiene menos de un 1% de olefinas y cuyo contenido en azufre es inferior a 5 ppm en peso, para mejorar la desorción realizada durante la operación b).
- 65 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque incluye una operación preliminar de eliminación del agua y de los mercaptanos de la fracción de petróleo que debe ser desulfurizada.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque en la etapa c), la compresión del efluente gaseoso que comprende los compuestos azufrados, se realiza mediante al menos un dispositivo de tipo eyector-separador con fluido motor líquido.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el fluido motor del dispositivo de tipo eyector-separador es una gasolina proveniente directamente de la destilación atmosférica del petróleo bruto.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque la operación de la etapa d) de puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido absorbente se realiza en el dispositivo de tipo eyector-separador.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque la operación de la etapa d) de puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido absorbente se realiza en una columna de absorción destinada a esta operación.

ES 2 266 619 T3

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado** porque la operación de la etapa d) de puesta en contacto del efluente gaseoso comprimido con un hidrocarburo líquido absorbente se realiza, de una parte, en el dispositivo de tipo eyector-separador y, de otra parte, en una columna de absorción.

5 15. Uso del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la desulfuración de una fracción de petróleo que tiene un contenido en olefinas superior a un 20% en peso.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

