

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 790**

51 Int. Cl.:

**C10G 21/28** (2006.01)

**C10G 45/02** (2006.01)

**C10G 19/04** (2006.01)

**C10G 67/12** (2006.01)

**C10G 67/10** (2006.01)

**C10G 19/02** (2006.01)

**C10G 67/04** (2006.01)

**C10G 19/08** (2006.01)

**C10G 21/06** (2006.01)

**C10G 21/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2002 E 02746533 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 1412460**

54 Título: **Método de desulfuración de nafta**

30 Prioridad:

**19.06.2001 US 299329 P**

**19.06.2001 US 299330 P**

**19.06.2001 US 299331 P**

**19.06.2001 US 299346 P**

**19.06.2001 US 299347 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.09.2014**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (50.0%)**

**1545 Route 22 East P.O. Box 900**

**Annandale, NJ 08801-0900, US y**

**MERICHEM COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GREANEY, MARK A.;**

**LE, BINH N.;**

**LETA, DANIEL P.;**

**BEGASSE, JOHN N.;**

**HUANG, CHARLES T. y**

**TURNER, VERLIN KEITH**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 493 790 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 de desulfuración de nafta.

**CAMPO DE LA INVENCIÓN**

5 La invención se refiere a un método para desulfurar hidrocarburos del intervalo de ebullición de la nafta tales como nafta craqueada. Más particularmente, la invención se refiere al hidrotreamiento de la nafta en condiciones de hidrotreamiento selectivas, seguido por eliminación de los mercaptanos del efluente del hidrotreamidor utilizando un reactivo de extracción cáustico.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 Las corrientes de nafta son fundamentalmente productos primarios de las refinerías de petróleo. Estas corrientes se mezclan para componer lo que se conoce en la industria como el "combinado de gasolina". Un problema asociado con tales corrientes, especialmente aquellas corrientes de nafta que son productos de un proceso de craqueo, tal como craqueo catalítico fluidizado y coquización, que las mismas contienen niveles relativamente altos de azufre indeseable. Dichas corrientes contienen también olefinas valiosas que contribuyen al número de octano de la gasolina resultante, y por tanto es sumamente deseable no saturarlas con parafinas de número de octano inferior  
15 durante el procesamiento. Por tanto, existe una necesidad continuada de catalizadores y procesos de hidrodesulfuración para desulfurar corrientes de alimentación de nafta, al tiempo que se intenta mantener la saturación de las olefinas en un mínimo.

20 La hidrodesulfuración que preserva las olefinas al tiempo que elimina azufre se designan frecuentemente como procesos de hidrotreamiento selectivos. Lamentablemente, en el hidrotreamiento selectivo una porción de las olefinas preservadas se relaciona con H<sub>2</sub>S para formar mercaptanos. Dichos mercaptanos se conocen como mercaptanos de inversión para distinguirlos de los mercaptanos encontrados en la alimentación al hidrodesulfurador. Aun cuando los procesos de hidrodesulfuración en dos etapas reducen sensiblemente la formación de mercaptanos de inversión, v.g. la separación de H<sub>2</sub>S inter-etápica, puede quedar cierta proporción de mercaptanos de inversión. Las especificaciones cada vez más severas de azufre para la gasolina pueden requerir todavía niveles menores de  
25 mercaptanos, con inclusión de los mercaptanos de inversión, para cumplir las especificaciones del producto.

30 Los mercaptanos pueden retirarse la nafta con métodos convencionales de tratamiento acuosos. En un método convencional, la nafta se pone en contacto con una solución de tratamiento acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino. La nafta está en contacto con la solución de tratamiento, y los mercaptanos se extraen de la nafta a la solución de tratamiento en la que aquéllos forman especies químicas de mercapturos. La nafta y la solución de tratamiento se separan luego, y se retira del proceso una nafta tratada. La puesta en contacto íntimo entre la nafta y la fase acuosa conduce a una transferencia más eficiente de los mercaptanos de la nafta a la fase acuosa, particularmente para mercaptanos que tengan un peso molecular mayor que aproximadamente C<sub>4</sub>. Dicho contacto íntimo da a menudo como resultado la formación de pequeñas regiones discontinuas (conocidas también como "dispersión") de solución de tratamiento en la nafta. Si bien las pequeñas regiones acuosas proporcionan superficie  
35 suficiente para la transferencia adecuada de los mercaptanos, las mismas afectan desfavorablemente al paso subsiguiente de separación de la nafta y pueden ser arrastradas indeseablemente en la nafta tratada.

40 Un contacto eficiente puede proporcionarse con un arrastre reducido de la fase acuosa por empleo de métodos de contacto que emplean poca o ninguna agitación. Un método de contacto de este tipo emplea un aparato de transferencia de masa que comprende fibras alargadas sustancialmente continuas montadas en una contención. Las fibras se seleccionan para cumplir dos criterios. Las fibras son mojadas preferiblemente por la solución de tratamiento, y por consiguiente presentan una gran superficie para la nafta sin dispersión sustancial de la fase acuosa en la nafta. Aun así, la formación de regiones discontinuas de la solución de tratamiento acuoso no se eliminan, particularmente en los procesos continuos.

45 En otro método convencional, la solución de tratamiento acuosa se prepara por formación de dos fases acuosas. La primera fase acuosa contiene alquilfenoles, tales como cresoles (en la forma de la sal de metal alcalino), e hidróxido de metal alcalino, y la segunda fase acuosa contiene hidróxido de metal alcalino. Después del contacto con el hidrocarburo a tratar, los mercaptanos contenidos en el hidrocarburo se eliminan del hidrocarburo a la primera fase, que tiene una densidad de masa menor que la segunda fase acuosa. En este método está presente también un arrastre indeseable de fase acuosa, que empeora cuando se emplean soluciones de tratamiento de viscosidad más  
50 alta que contienen concentración mayor de hidróxido de metal alcalino.

US 2.921.021 da a conocer el tratamiento de un destilado agrio de hidrocarburos.

US 6.007.704 da a conocer un proceso para la producción de gasolina de craqueo catalítico con bajo contenido de azufre.

55 Existe necesidad, por tanto, de procesos mejorados de desulfuración de nafta capaces de retirar el azufre eficientemente, en particular azufre de mercaptanos, sin una contaminación acuosa excesiva de la nafta tratada.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

En una realización, la invención se refiere a un método desulfuración de nafta, que comprende:

- 5 (a) poner en contacto una nafta que contiene azufre con hidrógeno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrotratamiento en condiciones de hidrotratamiento catalítico para formar una nafta hidrodesulfurada;
- (b) poner en contacto la nafta hidrodesulfurada con una primera fase de una composición de tratamiento que contiene agua, hidróxido de metal alcalino, ftalocianina-sulfonato de cobalto, y alquilfenoles y que tiene al menos dos fases,
- 10 (i) conteniendo la primera fase alquilfenilato de metal alcalino disuelto, hidróxido de metal alcalino disuelto, agua, y ftalocianina de cobalto sulfonada disuelta, y
- (ii) conteniendo la segunda fase agua e hidróxido de metal alcalino disuelto;
- (c) extraer azufre de mercaptanos de la nafta hidrodesulfurada a la primera fase; y
- (d) separar una nafta de mejor calidad que tiene menos azufre de mercaptanos que la nafta hidrodesulfurada.

15 En una realización preferida, el proceso es un proceso continuo que comprende adicionalmente conducir una cantidad de oxígeno oxidante y la primera fase que contiene azufre de mercaptanos a una región de oxidación y oxidar el azufre de mercaptanos a disulfuros, separar los disulfuros de la primera fase; y conducir luego la primera fase al paso (b) para reutilización. Preferiblemente, el contacto de la etapa (b) se conduce en ausencia de oxígeno añadido, es decir en condiciones sustancialmente anaerobias.

20 En una realización preferida, el proceso es un proceso continuo que comprende adicionalmente conducir una cantidad oxidante de oxígeno o algún otro gas que contiene oxígeno y el reactivo de extracción que contiene azufre de mercaptanos a una región de oxidación y oxidar el azufre de mercaptanos a disulfuros, separar los disulfuros del agente de extracción; y conducir luego el agente de extracción al paso (b) para reutilización. Preferiblemente, el contacto del paso (b) se conduce en ausencia de oxígeno añadido, es decir, en condiciones sustancialmente anaerobias.

25

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático para una realización.

La Figura 2 muestra un diagrama de fases esquemático para una solución de tratamiento agua-KOH-alkilfenilato de potasio.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

Los hidrocarburos del intervalo de ebullición de la nafta pueden contener compuestos de azufre tales como mercaptanos, compuestos aromáticos heterocíclicos, y disulfuros, y al menos una porción de tales compuestos se eliminan o se convierten antes de mezclar la nafta con otros componentes para formar una gasolina adecuada para uso como combustible. Las cantidades relativas de los compuestos de azufre dependen de cierto número de factores, pero los compuestos de azufre aromáticos heterocíclicos tienden a estar presentes en cantidades indeseables, particularmente en las fracciones más pesadas de la nafta. Si bien condiciones de hidrotratamiento severas se han especificado convencionalmente para hidrodesulfuración de la nafta, tales condiciones pueden dar como resultado una gran penalidad en número de octano. Los métodos convencionales distintos de hidrotratamiento, utilizados como alternativa al procesamiento con hidrógeno, tienen eficiencias de eliminación de azufre relativamente bajas, dado que los compuestos de azufre aromáticos heterocíclicos tienen propiedades adsorbentes similares a los compuestos aromáticos existentes en la matriz hidrocarbonada.

35

40

Con objeto de prevenir una pérdida excesiva de número de octano, puede emplearse un paso de hidrotratamiento que opera en condiciones muy suaves de temperatura, presión y tasa de alimentación a fin de reducir la saturación de las olefinas. Dicho hidrotratamiento se conoce como hidrotratamiento selectivo. Sin embargo, cuando se emplea hidrotratamiento selectivo, aunque se elimina 90% o más de los compuestos de azufre heterocíclicos aromáticos, la cantidad de mercaptanos presente en el producto nafta hidrotratada puede mantenerse igual o incluso aumentar. Si bien no se desea quedar ligados, se cree que cierta proporción de las olefinas preservadas reaccionan con H<sub>2</sub>S en el hidrotratador para formar mercaptanos de inversión (denominados también recombinantes). Lamentablemente, estos mercaptanos de inversión o recombinantes pueden ser ramificados, tienen pesos moleculares mayores que aproximadamente C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub>, o ambos, lo cual hace que sea difícil retirarlos del producto nafta hidrotratada por métodos convencionales.

45

50

La invención se refiere en parte al descubrimiento de que las soluciones acuosas de tratamiento útiles para retirar el azufre de mercaptanos de la nafta hidrotratada, particularmente nafta hidrotratada selectivamente, pueden estar formadas por agua, hidróxido de metal alcalino disuelto, ftalocianina de cobalto sulfonada y alquilfenilato de metal alcalino disuelto. Si bien no se desea quedar ligados por teoría o modelo alguno, se cree que la presencia de ftalocianina de cobalto sulfonada en la solución de tratamiento reduce la energía interfacial entre la solución de tratamiento acuosa y la nafta, lo aumenta la coalescencia rápida de las regiones acuosas discontinuas en la nafta permitiendo con ello la separación más eficaz de la nafta tratada de la solución de tratamiento. Esto, a su vez, hace posible el uso de soluciones de tratamiento con concentración alta de hidróxido, que tienen mejor poder extractivo para los mercaptanos C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y de mayor peso molecular (tales como mercaptanos de inversión) que las soluciones de tratamiento convencionales.

Así pues, la reducción de la inversión de los mercaptanos conseguida por los procesos de dos etapas, es decir, hidrotratamiento selectivo seguido por extracción de mercaptanos, da lugar a un producto nafta útil en la producción de gasolina con contenidos bajos tanto de azufre total como de azufre de mercaptanos, al tiempo que preserva las olefinas valiosas para el número de octano. A niveles tecnológicamente importantes de desulfuración profunda, v.g., 90-100% en peso de eliminación de azufre de la alimentación, particularmente con alimentaciones de nafta relativamente ricas en azufre (v.g. > 1000-7000 ppm en peso de azufre), la contribución del azufre procedente de mercaptanos de inversión al azufre total puede ser importante. Por tanto, el control de la formación de mercaptanos es necesario para alcanzar niveles de azufre inferiores a aproximadamente 150 ppm en peso, especialmente menores que aproximadamente 30 ppm en peso. Adicionalmente, al menos 40, preferiblemente al menos 45, y más preferiblemente al menos 50% en volumen de la cantidad de olefina presente en la alimentación se retiene.

En una realización, la invención se refiere a un proceso continuo para hidrotratamiento de una nafta seguido por reducción del contenido de azufre del producto nafta hidrotratado por extracción de la nafta de las especies ácidas tales como mercaptanos a una porción de agente de extracción de una solución acuosa de tratamiento en la que los mercaptanos subsisten como mercapturos, y separación subsiguiente de una nafta tratada con contenido sustancialmente reducido de mercaptanos de la porción de agente de extracción al tiempo que se reduce el arrastre de la solución de tratamiento en la nafta tratada. Cuando la extracción es continua, la extracción de los mercaptanos de la nafta hidrotratada a la porción de agente de extracción se conduce preferiblemente en condiciones anaerobias, es decir, en ausencia sustancial de oxígeno añadido. En una etapa subsiguiente, al menos una porción de la solución de tratamiento se envía a una etapa de oxidación en la que los mercapturos se convierten en disulfuros, que son insolubles en agua. Después de la separación de los disulfuros, la porción de agente de extracción se devuelve a la composición de tratamiento para reutilización. La porción de agente de extracción después de la separación de los disulfuros se conoce como agente de extracción regenerado. En otras realizaciones, pueden incorporarse al proceso una o más de las operaciones siguientes:

(i) separación de los mercapturos de la solución de tratamiento mediante, v.g., arrastre con vapor,

(ii) clarificación de la solución de tratamiento antes de la reutilización.

Una cantidad catalíticamente eficaz de ftalocianina de cobalto sulfonada puede emplearse como catalizador cuando la oxidación catalítica de los mercapturos se incluye en el proceso.

La solución de tratamiento puede prepararse por combinación de hidróxido de metal alcalino, alquilfenoles, ftalocianina de cobalto sulfonada, y agua. Las cantidades de los constituyentes pueden regularse de tal manera que la solución de tratamiento forma dos fases sustancialmente inmiscibles, es decir, una fase superior homogénea, menos densa de hidróxido de metal alcalino disuelto, alquilfenilato de metal alcalino, y agua, y una fase del fondo homogénea más densa de hidróxido de metal alcalino disuelto y agua. Puede estar presente una cantidad de hidróxido de metal alcalino sólido, preferiblemente una pequeña cantidad (v.g., 10% en peso en exceso del límite de solubilidad), como tampón, por ejemplo. Cuando la solución de tratamiento contiene a la vez fases superior e inferior, se hace referencia frecuentemente a la fase superior como el agente de extracción o fase extractiva. Las fases superior e inferior son líquidas, y son sustancialmente inmiscibles en equilibrio a una temperatura que oscila desde aproximadamente 26,6°C (80°F) a aproximadamente 65,6°C (150°F) y un intervalo de presión que oscila desde aproximadamente la presión ambiente (cero MPa) a aproximadamente 1,38 MPa (200 psig). Diagramas de fase representativos para una solución de tratamiento formada a partir de hidróxido de potasio, agua, y tres alquilfenoles diferentes se muestran en la Figura 2.

Para ello, en una realización se combina una solución de tratamiento bifásica con el hidrocarburo a tratar y se deja decantar. Después de la decantación, el hidrocarburo tratado menos denso está localizado en la fase superior, y puede separarse. En otra realización, las fases superior e inferior se separan antes que la fase superior (agente de extracción) entra en contacto con el hidrocarburo. Como se ha expuesto, la totalidad o una parte de la fase superior puede regenerarse después del contacto con el hidrocarburo y devolverse al proceso para reutilización. Por ejemplo, la fase superior regenerada puede devolverse a la solución de tratamiento antes de la separación de la fase superior, donde la misma puede añadirse a la fase superior, la fase del fondo, o ambas. Alternativamente, la fase superior regenerada puede añadirse a la fase superior, la fase del fondo, o a ambas subsiguientemente a la separación de las fases superior e inferior.

La solución de tratamiento puede prepararse también para producir una sola fase líquida de hidróxido de metal alcalino disuelto, alquilfenilato de metal alcalino, ftalocianina de cobalto sulfonada, y agua con tal que la fase simple formada esté localizada por composición en el límite de fases entre las regiones de una fase y de dos fases del diagrama de fases ternario. Dicho de otro modo, la fase superior puede prepararse directamente sin una fase del fondo, con tal que la composición de la fase superior esté regulada para mantenerse en el límite entre las regiones de una sola fase y de dos fases del diagrama de fases ternario hidróxido de metal alcalino disuelto -alquilfenilato de metal alcalino-agua. La localización por composición de la solución de tratamiento puede averiguarse determinando su miscibilidad con el hidróxido de metal alcalino acuoso análogo. El hidróxido de metal alcalino acuoso análogo es la fase del fondo que estaría presente si la solución del tratamiento se hubiera preparado con composiciones comprendidas dentro de la región bifásica del diagrama de fases. Dado que la fase superior y la fase del fondo son homogéneas e inmiscibles, una solución de tratamiento preparada sin una fase del fondo será inmiscible en el hidróxido de metal alcalino acuoso análogo.

Una vez que se seleccionan un hidróxido de metal alcalino y alquilfenol (o mezcla de alquilfenoles), puede determinarse un diagrama de fases que define la composición a la que la mixtura subsiste en una sola fase o como dos o más fases. El diagrama de fases puede representarse como un diagrama de fases ternario como se muestra en la Figura 2. Una composición en la región bifásica se encuentra en forma de una fase superior menos densa en el límite de las regiones monofásica y bifásica y una fase del fondo más densa sobre el eje agua-hidróxido de metal alcalino. Una fase superior particular está unida a su fase del fondo análoga por una línea de unión singular. Las cantidades relativas de hidróxido de metal alcalino, alquilfenol, y agua necesarias para formar la solución de tratamiento monofásica deseada en el límite de fases pueden determinarse luego directamente a partir del diagrama de fases. Si se encuentra que se ha preparado una solución de tratamiento monofásica, pero no está localizada por composición en el límite de fases como sería deseado, puede emplearse una combinación de eliminación de agua y adición de hidróxido de metal alcalino para llevar la composición de la solución de tratamiento al límite de fases. Dado que las soluciones de tratamiento preparadas adecuadamente de esta realización serán sustancialmente inmiscibles con su hidróxido de metal alcalino acuoso análogo, la composición deseada puede prepararse y ensayarse luego respecto a miscibilidad con su hidróxido de metal alcalino acuoso análogo, y ajustarse por composición, en caso requerido.

Si bien es deseable generalmente separar y retirar azufre del hidrocarburo a fin de formar un hidrocarburo de calidad mejorada con un contenido menor de azufre total, no es necesario hacerlo así. Por ejemplo, puede ser suficiente convertir el azufre presente en la alimentación en una forma molecular diferente. En un proceso de este tipo, conocido como endulzamiento, los mercaptanos indeseables que son olorosos, se convierten en presencia de oxígeno en especies disulfuro sustancialmente menos olorosas. Los disulfuros solubles en el hidrocarburo se equilibran luego (extracto inverso) en el hidrocarburo tratado. Si bien el producto de hidrocarburo endulzado y la alimentación contienen cantidades de azufre similares, el producto endulzado contiene menos azufre en forma de especies mercaptano indeseables. El hidrocarburo endulzado puede procesarse ulteriormente para reducir la cantidad de azufre total, por ejemplo por hidrotatamiento.

La cantidad de azufre total en el producto hidrocarbonado puede reducirse por eliminación de especies de azufre tales como disulfuros del agente de extracción. Para ello, en una realización, la invención se refiere a procesos para tratar un hidrocarburo líquido por la extracción de los mercaptanos del hidrocarburo a una solución acuosa de tratamiento en la que los mercaptanos subsisten como mercaptanos solubles en agua y convertir luego los mercaptanos solubles en agua en disulfuros insolubles en agua. El azufre, ahora en la forma de disulfuros solubles en el hidrocarburo, puede separarse luego de la solución de tratamiento y retirarse del proceso de tal modo que un hidrocarburo tratado sustancialmente exento de mercaptanos y con contenido reducido de azufre puede separarse del proceso. En otra realización adicional, puede emplearse un segundo hidrocarburo para facilitar la separación de los disulfuros y retirarlos del proceso. El proceso puede hacerse funcionar de tal modo que el flujo de la solución de tratamiento circula en paralelo con el flujo de nafta, en contracorriente con el flujo de nafta, o en una combinación de ambas modalidades.

Las alimentaciones o materias primas de nafta útiles como alimentaciones a la etapa de hidrotatamiento incluyen nafta de petróleo, naftas procedentes de craqueo con vapor, naftas de coquizador, naftas de craqueo catalítico fluido (FCC) y mezclas y fracciones de las mismas, con puntos de ebullición finales típicamente inferiores a aproximadamente 232°C (450°F). Tales naftas contienen típicamente 60% en volumen o menos de hidrocarburos olefínicos, con niveles de azufre tan altos como 3000 ppm en peso y aún mayores (v.g., 7000 ppm en peso). La alimentación de nafta a la etapa de hidrotatamiento, preferiblemente un nafta craqueada, contiene por regla general no sólo parafinas, naftenos y aromáticos, sino también compuestos insaturados, tales como olefinas de cadena abierta y cíclicas, dienos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefínicas. Una alimentación de nafta craqueada tiene generalmente una concentración global de olefinas que puede ser tan alta como aproximadamente 60% en volumen, basada en el volumen de la alimentación. El contenido de olefinas de una alimentación de nafta craqueada típica puede estar comprendido en términos amplios entre aproximadamente 5 y aproximadamente 60% en volumen, pero de modo más típico desde aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en volumen. Se prefiere que la concentración de olefinas en la alimentación de nafta fresca sea al menos aproximadamente 15% en volumen y oscila de modo preferible entre aproximadamente 25 y aproximadamente 60% en volumen, o más. La concentración de dienos puede ser tan alta como 15% en peso, pero de modo más típico está comprendida entre

aproximadamente 0,2% en peso y aproximadamente 5% en peso de la alimentación. Concentraciones elevadas de dienos pueden dar como resultado un producto gasolina con estabilidad y color deficientes. El contenido de azufre de una alimentación de nafta a la etapa de hidrot ratamiento puede oscilar desde valores tan bajos como 0,05% en peso, hasta tan altos como aproximadamente 0,7% en peso, basado en la composición de alimentación total.

5 Cuando la etapa de hidrot ratamiento es una etapa de hidrot ratamiento selectivo, la nafta craqueada catalíticamente y otras naftas de contenido de azufre alto útiles como alimentaciones tienen un contenido de azufre que va desde 0,1 a aproximadamente 0,7% en peso, de modo más típico desde aproximadamente 0,15% en peso a aproximadamente 0,7% en peso, siendo preferido aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,7% en peso y todavía más preferido aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7% en peso. El contenido de nitrógeno oscilará por regla  
10 general desde aproximadamente 5 ppm en peso a aproximadamente 500 ppm en peso, y de modo más típico desde aproximadamente 20 ppm en peso a aproximadamente 200 ppm en peso. Dichas corrientes de nafta pueden contener típicamente uno o más compuestos mercaptanos, tales como metil-mercaptano, etil-mercaptano, n-propil-mercaptano, isopropil-mercaptano, n-butil-mercaptano, tiofenol y mercaptanos de mayor peso molecular. El compuesto mercaptano se representa frecuentemente por el símbolo RSH, donde R es alquilo normal o ramificado,  
15 o arilo.

El método de desulfuración de nafta es un proceso de dos pasos que tiene un primer paso de hidrot ratamiento selectivo seguido por un paso de extracción de mercaptanos. El paso de hidrot ratamiento selectivo puede ser una sola etapa o varias etapas dispuestas en serie, en paralelo, o una combinación de las mismas. El flujo de hidrógeno puede tener lugar en paralelo o en contracorriente con el flujo de nafta. Entre las etapas puede emplearse separación interetápica del gas de tratamiento y gases heteroatómicos tales como H<sub>2</sub>S. Pueden emplearse condiciones de hidrot ratamiento selectivo convencionales.

De acuerdo con ello, un hidrot ratamiento selectivo convencional, v.g., un proceso de hidrodeshulfuración por pasos de hidrodeshulfuración selectiva puede comenzar con un paso de precalentamiento de la materia prima nafta craqueada. La materia prima puede precalentarse en cambiadores de calor alimentación/efluente antes de entrar en un horno para precalentamiento final hasta una temperatura prefijada de entrada en la zona de reacción. La materia prima puede estar en contacto con una corriente que contiene hidrógeno antes de, durante, y/o después del precalentamiento. La corriente que contiene hidrógeno puede añadirse también en la zona o zonas de la reacción de hidrodeshulfuración. La corriente de hidrógeno puede ser hidrógeno puro o puede encontrarse en mezcla con otros componentes encontrados en corrientes de hidrógeno de refinería. Se prefiere que la corriente que contiene hidrógeno tenga poco o nada de sulfuro de hidrógeno. La pureza de la corriente de hidrógeno debería ser al menos aproximadamente 50% en volumen de hidrógeno, con preferencia al menos aproximadamente 65% en volumen de hidrógeno, y de modo más preferible al menos aproximadamente 75% en volumen de hidrógeno.

La zona de reacción puede consistir en uno o más reactores de lecho fijo, cada uno de los cuales puede comprender una pluralidad de lechos catalíticos. Dado que tendrá lugar alto de saturación de las olefinas, y las reacciones de saturación de olefinas y desulfuración son generalmente exotérmicas, puede emplearse consiguientemente refrigeración interetápica entre los reactores de lecho fijo, o entre los lechos catalíticos en la misma envoltura de reactor. Una porción del calor generado por el proceso de hidrodeshulfuración puede recuperarse y, donde esta opción de recuperación de calor no está disponible, puede realizarse refrigeración por, v.g. agua de refrigeración o aire, o por el uso de una corriente de extinción de hidrógeno. De esta manera, pueden mantenerse más fácilmente temperaturas de reacción óptimas.

La hidrodeshulfuración selectiva se lleva a cabo preferiblemente con temperaturas de entrada del reactor inferiores al punto de rocío de la materia prima a fin de que la nafta no esté vaporizada por completo a la entrada del reactor. Dado que la reacción de hidrodeshulfuración comienza cuando la alimentación de nafta se pone en contacto con el catalizador de hidrodeshulfuración, algo del calor de reacción exotérmico es absorbido por el calor de vaporización endotérmico, alcanzando así 100% de vaporización dentro del lecho (operación de punto seco). Por transferencia de algo del calor de reacción a la vaporización, el aumento de temperatura global a través del reactor se modera, reduciendo así la magnitud global de hidrogenación de las olefinas con sólo pequeñas reducciones en la hidrodeshulfuración. El grado de vaporización debería ser mayor que o igual a 0,990, pero menor que la ratio a la cual no se consigue la operación de punto seco en el lecho catalítico. Es decir, la ratio se extiende hasta el punto en el que la operación se mantiene totalmente en fase mixta en el reactor. El límite de la ratio puede variar algo dependiendo de las condiciones de operación seleccionadas. La ratio 0,990 se especifica para tener en cuenta las incertidumbres en la medida de la temperatura de entrada con inclusión de la varianza en la localización de la medida de temperatura y las incertidumbres en el cálculo del punto de rocío real; sin embargo, la alimentación de nafta no debería estar vaporizada por completo a la entrada del reactor.

55 Los intervalos de hidrot ratamiento selectivos para la temperatura, presión y ratio de gas de tratamiento empleados son como se indica en la tabla siguiente.

Condiciones	Hidrot ratamiento Selectivo	Preferidas	Más preferidas
Temp., grados	204-399°C (400-750°F)	232-399°C (450-750°F)	273-343°C (525-650°F)

Presión Total	0,41-13,8 MPag (60-2000 psig)	0,41-4,1 MPag (60-600 psig)	0,69-2,75 MPag (100-400 psig)
Ratio de gas de tratamiento	35,6–1.780 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (200-10.000 scf/b)	178-712 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (1.000-4.000 scf/b)	(356-712 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> 2.000-4.000 scf/b)

El paso de hidrotreatmento selectivo opera generalmente a una velocidad espacial horaria del líquido de aproximadamente 0,5 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 15 h<sup>-1</sup>, con preferencia desde aproximadamente 0,5 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 10 h<sup>-1</sup>, y de modo muy preferible desde aproximadamente 1 h<sup>-1</sup> a aproximadamente 5 h<sup>-1</sup>. Pueden emplearse catalizadores de hidrotreatmento selectivo convencionales, v.g. los catalizadores dados a conocer en la Patente U.S. Número 6.228.254. Preferiblemente, el efluente del paso de hidrotreatmento contiene nafta que está desulfurada en proporción mayor que 80% en peso (más preferiblemente 90% en peso y todavía más preferiblemente 95% en peso) comparada con la alimentación al hidrotreatmentador, pero con más de 30% (más preferiblemente 50% y todavía más preferiblemente 60%) de las olefinas retenidas basado en la cantidad de olefinas en la alimentación al hidrotreatmentador.

Como se ha expuesto, el efluente del primer paso, es decir, el paso de hidrotreatmento, se lleva luego al paso de extracción donde la cantidad de mercaptanos de inversión (y cualesquiera mercaptanos remanentes procedentes de la alimentación al hidrotreatmentador) se reduce. Los mercaptanos de inversión tienen por lo general un peso molecular comprendido entre aproximadamente 90 y aproximadamente 160 g/mol, y generalmente superan el peso molecular de los mercaptanos formados durante el craqueo o la coquización de aceite pesado, gasóleo, y residuos, dado que éstos oscilan típicamente en peso molecular desde 48 a aproximadamente 76 g/mol. El mayor peso molecular de los mercaptanos de inversión y la naturaleza ramificada de su componente hidrocarbonado hacen que los mismos sean más difíciles de separar de la nafta hidrotreatmentada utilizando extracción cáustica convencional. El presente proceso, sin embargo, se refiere en parte a la eliminación de mercaptanos de peso molecular alto y ramificados, además de los mercaptanos de peso molecular inferior encontrados en la alimentación al hidrotreatmentador.

La nafta hidrotreatmentada a tratar se pone en contacto con una primera fase de una solución acuosa de tratamiento que consta de dos fases. La primera fase contiene hidróxido de metal alcalino disuelto, agua, alquilfenilato de metal alcalino, y ftalocianina de cobalto sulfonada, y la segunda fase contiene agua e hidróxido de metal alcalino disuelto. Preferiblemente, el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de potasio. El contacto entre la primera fase de la solución de tratamiento y la nafta puede ser líquido-líquido. Alternativamente, una nafta en estado de vapor puede ponerse en contacto con una solución de tratamiento líquida. Puede emplearse equipo de contacto convencional tal como torres de relleno, bandejas de borboteo, recipientes agitados, contacto con fibras, contactores de disco rotativo y otros aparatos de contacto. Se prefiere el contacto con fibras. El contacto con fibras, denominado también contacto de transferencia de masa, en el que grandes superficies proporcionan transferencia de masa de una manera no dispersiva se describe en las Patentes U.S. Núms. 3.997.829; 3.992.156; y 4.753.722. Si bien la temperatura y presión del contacto pueden oscilar desde aproximadamente 26,7 a aproximadamente 65,6°C (80°F a aproximadamente 150°F) y 0 a aproximadamente 1,38 MPag (aproximadamente 0 psig a aproximadamente 200 psig), el contacto tiene lugar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 37,8°C a aproximadamente 60°C (aproximadamente 100°F a aproximadamente 140°F) y una presión en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 1,38 MPag (0 psig a aproximadamente 200 psig, de modo más preferible aproximadamente 0,34 MPag (50 psig). Pueden ser deseables presiones más elevadas durante el contacto a fin de elevar el punto de ebullición de la nafta hidrotreatmentada de tal modo que el contacto pueda conducirse con la nafta en fase líquida.

La solución de tratamiento empleada contiene al menos dos fases acuosas, y está formada por combinación de alquilfenoles, hidróxido de metal alcalino, ftalocianina de cobalto sulfonada, y agua. Alquilfenoles preferidos incluyen cresoles, xilenoles, metiletil-fenoles, trimetilfenoles, naftoles, alquilnaftoles, tiofenoles, alquiltiofenoles, y compuestos fenólicos similares. Se prefieren particularmente cresoles. Cuando están presentes alquilfenoles en la nafta a tratar, la totalidad o una gran parte de los alquilfenoles en la solución de tratamiento pueden obtenerse a partir de la alimentación de nafta. Los hidróxidos de sodio y potasio son hidróxidos metálicos preferidos, siendo particularmente preferido el hidróxido de potasio. Ftalocianinas de cobalto di-, tri- y tetra-sulfonadas son ftalocianinas de cobalto preferidas, siendo particularmente preferido el disulfonato de ftalocianina de cobalto. Los componentes de la solución de tratamiento están presentes en las cantidades siguientes, basadas en el peso de la solución de tratamiento: agua, en una cantidad que oscila desde aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso; alquilfenol, en una cantidad que oscila desde aproximadamente 15 a aproximadamente 55% en peso; ftalocianina de cobalto sulfonada, en una cantidad que oscila desde aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso; e hidróxido de metal alcalino, en una cantidad que oscila desde aproximadamente 25 a aproximadamente 60% en peso. El agente de extracción debería estar presente en una cantidad que oscila desde aproximadamente 3% en volumen a aproximadamente 100% en volumen, basada en el volumen de nafta hidrodessulfurada a tratar.

Como se ha expuesto, los componentes de la solución de tratamiento pueden combinarse para formar una solución que tiene un diagrama de fases tal como el representado en la Figura 2, que muestra la región bifásica para tres alquilfenoles diferentes, hidróxido de potasio, y agua. La solución de tratamiento preferida tiene concentraciones de componentes tales que la solución de tratamiento se encontrará

por composición en la región bifásica del diagrama de fases agua-hidróxido de metal alcalino-alquilfenilato de metal alcalino y formará por tanto una fase superior localizada por composición en el límite de fases entre las regiones monofásica y bifásica y una fase del fondo.

- Después de la selección del hidróxido de metal alcalino y el alquilfenol o mezcla de alquilfenoles, el diagrama de fases ternario de la solución de tratamiento puede determinarse por métodos convencionales fijando con ello las cantidades relativas de agua, hidróxido de metal alcalino, y alquilfenol. El diagrama de fases puede determinarse empíricamente cuando los alquilfenoles se obtienen a partir del hidrocarburo. Alternativamente, las cantidades y especies de los alquilfenoles en el hidrocarburo pueden medirse, y determinarse el diagrama de fases utilizando termodinámica convencional. El diagrama de fases se determina cuando la fase o fases acuosas son líquidas y se encuentran a una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 26,7 a aproximadamente 65,6°C (aproximadamente 80°F a aproximadamente 150°F) y una presión comprendida en el intervalo de aproximadamente la presión ambiente (0 a 1,38 MPag (0 psig a aproximadamente 200 psig)). Si bien no se representa como un eje en el diagrama de fases, la solución de tratamiento contiene ftalocianina de cobalto sulfonada disuelta. Por ftalocianina de cobalto sulfonada disuelta, se entiende disuelta, dispersada, o suspendida, como es sabido.
- El agente de extracción tendrá una concentración de alquilfenilato de metal alcalino disuelto que oscila desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 95% en peso, una concentración de hidróxido de metal alcalino disuelto comprendida en el intervalo de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 40% en peso, y aproximadamente 10 ppm en peso a aproximadamente 500 ppm en peso de ftalocianina de cobalto sulfonada, basado en el peso del agente de extracción, siendo el resto agua. La segunda fase (o fase del fondo) tendrá una concentración de hidróxido de metal alcalino en el intervalo de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 60% en peso, basada en el peso de la fase del fondo, siendo el resto agua.

Quando se desea extracción de mercaptanos de peso molecular superior (aproximadamente  $C_4$  y superiores, con preferencia aproximadamente  $C_5$  y superiores, y en particular desde aproximadamente  $C_5$  a aproximadamente  $C_8$ ), tal como en la extracción de los mercaptanos de inversión, es preferible formar la solución de tratamiento hacia el lado derecho de la región bifásica, es decir, la región de mayor concentración de hidróxido de metal alcalino en la fase del fondo. Se ha descubierto que puede obtenerse una mayor eficiencia de extracción para los mercaptanos de peso molecular superior a estas concentraciones mayores de hidróxido de metal alcalino. La dificultad convencional del arrastre de la solución de tratamiento en la nafta tratada, particularmente a las viscosidades más altas encontradas a concentración mayor de hidróxido de metal alcalino, se resuelve proporcionando ftalocianina de cobalto sulfonada en la solución de tratamiento. Como está claro por la Figura 2, la eficiencia de extracción de los mercaptanos se ajusta por la concentración de hidróxido de metal alcalino presente en la fase del fondo de la solución de tratamiento, y es sustancialmente independiente de la cantidad y peso molecular del alquilfenol, con la condición de que esté presente más de un mínimo de aproximadamente 5% en peso de alquilfenol, basada en el peso de la solución de tratamiento.

La eficiencia de extracción, como se mide por el coeficiente de extracción,  $K_{eq}$ , representado en la Figura 2, es con preferencia mayor que aproximadamente 10, y está comprendida preferiblemente en el intervalo que va desde aproximadamente 20 a aproximadamente 60. Todavía más preferiblemente, el hidróxido de metal alcalino en la solución de tratamiento está presente en una cantidad comprendida dentro de aproximadamente 10% de la cantidad que proporciona hidróxido de metal alcalino saturado en la segunda fase. Como se utiliza en esta memoria,  $K_{eq}$  es la concentración de mercapturo en el agente de extracción dividida por la concentración de mercaptano en el producto, sobre una base de peso, en equilibrio, después de la extracción de mercaptanos de la nafta de alimentación al agente de extracción.

Un diagrama de flujo simplificado para una realización se ilustra en la Figura 1. Una alimentación de nafta por la tubería 30 y un gas que contiene hidrógeno por la tubería 31 se conducen al hidrottratador 32 donde la nafta se desulfura, preferiblemente en condiciones de hidrottratamiento selectivas. El efluente del hidrottratador se conduce por la tubería 33 al separador 34 donde se separa una nafta hidrottratada y se conduce al paso de extracción por la tubería 2. Se separan también vapores de heteroátomos e hidrógeno, y se retiran del proceso por la tubería 35.

El agente de extracción en la tubería 1 y la alimentación de nafta hidrottratada selectivamente en la tubería 2 se conducen a la región de mezcla 3 en la que los mercaptanos se retiran del hidrocarburo pasando al agente de extracción. El hidrocarburo y el agente de extracción se conducen a través de la tubería 4 a la región de decantación 5 en la que la nafta tratada, más pobre en azufre de mercaptanos comparada con la nafta hidrottratada y con menor contenido de azufre que la alimentación al hidrottratador, se separa y se retira del proceso por la tubería 6. El agente de extracción, que contiene ahora mercapturos, se muestra en la porción inferior (sombreada) de la región de decantación. Puede estar presente una fase del fondo (no representada). El agente de extracción puede retirarse luego del proceso.

En una realización preferida, el agente de extracción que contiene azufre de mercaptanos en forma de mercapturos se regenera y se reutiliza. De acuerdo con ello, el agente de extracción puede conducirse por la tubería 7 a la región de oxidación 8 donde los mercapturos contenidos en el agente de extracción se oxidan a disulfuros en presencia de un gas que contiene oxígeno, se conducen a la región 8 por la tubería 12 y ftalocianina de cobalto sulfonada, que es eficaz como catalizador de oxidación. Los sub-productos de oxidación indeseables tales como agua y gases



residuales pueden retirarse del proceso por la tubería 9. Puede añadirse ftalocianina de cobalto sulfonada adicional por la tubería 10 en caso necesario. Opcionalmente, puede introducirse un disolvente inmiscible con el agua tal como un hidrocarburo en la región de oxidación para favorecer la separación de los disulfuros como se muestra por la tubería 14.

- 5 Los disulfuros pueden separarse y retirarse del proceso. El agente de extracción regenerado puede devolverse luego al proceso e introducirse, por ejemplo, en la porción inferior (sombreada) de la región 29. Alternativamente, como se muestra en la Figura, el disolvente que contiene los disulfuros se conduce a una región de clarificación 16 por la tubería 11, junto con el agente de extracción regenerado. Cuando se emplea clarificación, se introduce disolvente fresco en la región de clarificación por la tubería 15 en la que el mismo entra en contacto con el efluente de la tubería 11. Puede emplearse contacto convencional, y se prefiere contacto con fibras. El efluente de la región de clarificación se conduce a una segunda región de decantación 19 por la tubería 17. El disolvente que contiene disulfuros puede retirarse del proceso por la tubería 18.

- 15 El agente de extracción clarificado procedente de la porción del fondo (sombreada) de la región 19 puede conducirse a la porción inferior (sombreada) de la región de decantación 29. Un concentrador 21, cuando se emplea, elimina agua de la fase del fondo conducida desde la porción inferior de la región 29 para favorecer la regulación de la composición de la solución de tratamiento. El agua puede retirarse mediante, v.g., arrastre con vapor, o por cualquier otro proceso convencional de eliminación de agua. La fase concentrada del fondo se conduce desde la región de concentración a la tercera región de decantación 29 en la que aquélla se añade a la solución de tratamiento, preferiblemente a la fase del fondo por la tubería 23, como se muestra en el área sombreada de 29. Preferiblemente, la fase del fondo concentrada en la tubería 23 se combina con agente de extracción en la tubería 20 en una región de mezcla (no ilustrada) donde el agente de extracción y la fase del fondo se re-equilibran antes de devolver las dos fases a la región 29. Una porción de la solución de tratamiento (preferiblemente la fase del fondo) puede separarse de la tubería 24 (24a), pudiendo añadirse hidróxido de metal alcalino fresco (tubería 26) y agua (tubería 27), a la región 29 por la tubería 25 a fin de regular la composición de la solución de tratamiento. Pueden añadirse alquifenoles por la tubería 28, en caso necesario. Preferiblemente, la composición se regula para mantenerse localizada por composición en la región bifásica del diagrama de fases. De acuerdo con ello, bajo la influencia de la gravedad, la fase del fondo estará localizada en la porción inferior (sombreada) de la tercera región de decantación. La fase superior (el agente de extracción), localizada por composición en el límite de fases entre las regiones monofásica y bifásica del diagrama de fases ternario se retira de la región superior que conduce al inicio del proceso por la tubería 1. En caso deseado, puede introducirse también agente de extracción fresco por la tubería 1.

En una realización, la puesta en contacto y la decantación representadas en las regiones 3 y 5 (y 16 y 19) ocurren en una vasija común sin tuberías de interconexión. En dicha realización, se prefiere contacto con fibras.

- 35 El presente proceso es eficaz para reducir el contenido de azufre de una nafta, particularmente para la nafta utilizada para una corriente de gasolina o gasolina. Como se utiliza en esta memoria, una corriente de gasolina incluye corrientes de refinería individuales adecuadas para uso como material de mezcla para gasolina, o una corriente de gasolina mezclada que contiene dos o más corrientes, todas y cada una de las cuales son adecuadas para uso como un material de mezcla de gasolina. Un material de mezcla de gasolina adecuado, cuando se mezcla con otras corrientes de refinería, produce una corriente combinada que cumple las especificaciones para gasolina, que están documentadas en las regulaciones federales y estatales.

#### **Ejemplo 1. Impacto de la Ftalocianina de Cobalto Sulfonada sobre la Distribución del Tamaño de las Gotitas**

- 45 Se utilizó un Dispositivo de Medición de Reflectancia por Haz Láser Enfocado (FBRM®) LASENTECH™ (Laser Sensor Technology, Inc., Redmond, WA (EE.UU.)), para monitorizar el tamaño de las gotitas acuosas dispersadas de cersilato de potasio en una fase continua de nafta. El instrumento mide la retro-reflectancia procedente de un haz láser que gira rápidamente a fin de determinar la distribución de las "longitudes de cuerda" para las partículas que pasan a través del punto de foco del haz. En el caso de partículas esféricas, la longitud de cuerda es directamente proporcional al diámetro de la partícula. Los datos se recogen como el número de recuentos por segundo clasificado por longitud de cuerda en un millar de tolvos lineales de tamaño. Se miden típicamente varios cientos de miles de longitudes de cuerda por segundo para proporcionar una medida estadísticamente significativa de la distribución de tamaños de longitud de cuerda. Esta metodología es especialmente adecuada para detectar cambios en esta distribución como función de las variables de proceso cambiantes.

- 55 En este experimento, se preparó una solución de tratamiento representativa por combinación de 90 gramos de KOH, 50 gramos de agua y 100 gramos de 3-etil-fenol a la temperatura ambiente. Después de agitar durante 30 minutos, se dejó que se separaran las fases superior y de fondo y se utilizó la fase superior menos densa como el agente de extracción. La fase superior tenía una composición de aproximadamente 36% en peso de iones KOH, aproximadamente 44% en peso de iones 3-etil-fenol potásico, y aproximadamente 20% en peso de agua, basado en el peso total de la fase superior, y la fase del fondo contenía aproximadamente 53% en peso de iones KOH, siendo el resto agua, basado en el peso de la fase del fondo.

Se agitaron primeramente 200 ml de nafta ligera virgen a 400 rpm y la sonda FBRM detectó muy pocos recuentos/s para determinar un nivel de ruido de fondo. A continuación, se añadieron 20 ml de la fase superior de la mezcla KOH/alquilfenol/agua arriba descrita. La dispersión que se formó se dejó en agitación durante 10 minutos a la temperatura ambiente. En este momento, la FBRM proporcionó un histograma estable para la distribución de longitudes de cuerda. Seguidamente, mientras se mantenía la agitación a 400 rpm, se añadió una ftalocianina de cobalto sulfonada. La dispersión respondió inmediatamente a la adición, registrando la FBRM un cambio importante y brusco en la distribución de longitudes de cuerda. Después del transcurso de cinco minutos más, la solución se estabilizó a una nueva distribución de longitudes de cuerda. El impacto más notable de la adición de la ftalocianina de cobalto sulfonada fue desplazar la longitud de cuerda mediana a valores mayores (ponderados por longitud): sin ftalocianina de cobalto sulfonada, 14 micrómetros; después de la adición de ftalocianina de cobalto sulfonada, 35 micrómetros.

Se cree que la ftalocianina de cobalto sulfonada actúa para reducir la tensión superficial de las gotitas del agente de extracción dispersadas, lo que da como resultado su coalescencia en gotitas de tamaño mediano mayor. En una realización preferida, en la que se emplea un contacto no dispersivo utilizando, v.g., un contactor de fibras, esta tensión superficial reducida tiene dos aspectos. En primer lugar, la tensión superficial reducida mejora la transferencia de mercapturos desde la fase de nafta al agente de extracción, que está constreñido como un film en la fibra durante el contacto. En segundo lugar, cualquier arrastre incidental se reduciría por la presencia de la ftalocianina de cobalto sulfonada.

### **Ejemplo 2. Determinación de los Coeficientes de Extracción para la Nafta Hidrotratada Selectivamente**

La determinación del coeficiente de extracción de los mercaptanos,  $K_{eq}$ , se realizó como sigue. Aproximadamente 50 ml de nafta hidrotratada selectivamente se vertieron en un matraz de Schlenck de 250 al que se había añadido una varilla de agitación recubierta de Teflón. Este matraz se fijó a un distribuidor de gas inerte/vacío mediante tubería de caucho. La nafta se desgasificó por ciclos repetidos de evacuación/nuevo llenado con nitrógeno (20 veces). Durante estos experimentos se eliminó el oxígeno a fin de prevenir la reacción con el oxígeno de los aniones mercapturo extraídos, que podían producir disulfuros solubles en la nafta. Debido a la volatilidad relativamente alta de la nafta a la temperatura ambiente, se retiraron en este punto dos muestras de diez ml de la nafta desgasificada por medio de una jeringuilla a fin de obtener el azufre total en la alimentación después de la desgasificación. Típicamente, el contenido de azufre se incrementó en 2-7 ppm en peso de azufre debido a las pérdidas por evaporación. Después de la desgasificación, la nafta se puso en un baño de aceite de temperatura controlada y se equilibró a 40,9°C (120°F) con agitación. Después de una determinación del diagrama de fases ternario para los componentes deseados, el agente de extracción para la operación se preparó de tal modo que el mismo estuviera localizado por composición en la región bifásica. Se preparó también un exceso de agente de extracción, se desgasificó, se midió el volumen deseado y se transfirió luego a la nafta en agitación mediante una jeringuilla utilizando técnicas de manipulación estándar en atmósfera inerte. La nafta y el agente de extracción se agitaron enérgicamente durante 5 minutos a 120°F (40,9°C), se paró luego la agitación y se dejó que se separaran las dos fases. Después de aproximadamente cinco minutos, se retiraron veinte ml de nafta extraída mientras que se encontraba todavía en atmósfera de nitrógeno y se cargaron en dos viales de muestra. Típicamente, se analizaron también dos muestras de la alimentación original para una determinación de azufre total, por fluorescencia de rayos X. Las respuestas se analizan todas por duplicado, a fin de asegurar la exactitud de los datos. Se hizo una suposición razonable de que la totalidad del azufre eliminado de la alimentación era resultante de la extracción de los mercaptanos al agente de extracción acuoso. Esta suposición se comprobó en varias operaciones en las que se midió el contenido de mercaptanos. Como se ha expuesto, el Coeficiente de Extracción,  $K_{eq}$ , se define como la ratio de concentración de azufre presente en la forma de mercaptanos ("azufre de mercaptanos") en el agente de extracción dividida por la concentración de azufre en forma de mercapturos (denominado también "azufre de mercaptanos") en la nafta hidrotratada selectivamente, después de la extracción:

$$K_{eq} = \frac{[\text{RS}^- \text{M}^+ \text{ en el agente de extracción}]}{[\text{RSH en la alimentación}] \text{ después de la extracción.}}$$

### **Ejemplo 3. Coeficientes de Extracción Determinados a Porcentaje en Peso Constante de Cresol**

Como se ilustra en la Figura 2, el área de la región bifásica en el diagrama de fases aumenta con el peso molecular del alquilfenol. Estos diagramas de fases se determinaron experimentalmente por métodos estándar convencionales. La línea límite de fase se desplaza en función del peso molecular y determina también la composición de la fase de agente de extracción dentro de la región bifásica. Con objeto de comparar el poder extractivo de los agentes de extracción bifásicos preparados a partir de alquilfenoles de diferente peso molecular, se prepararon agentes de extracción que tenían un contenido constante de alquilfenol en la capa superior de aproximadamente 30% en peso. De acuerdo con ello, se seleccionaron las composiciones de partida para cada uno de tres alquilfenoles de peso molecular diferente a fin de alcanzar esta concentración en la fase de agente de extracción. Sobre esta base, se compararon 3-metilfenol, 2,4-dimetilfenol y 2,3,5-trimetilfenol, y los resultados se representan en la Figura 2.

La figura muestra el límite de fase para cada uno de los alquilfenoles, mostrándose la línea de 30% de alquilfenol como una línea inclinada que intercepta las líneas de límite de fase. Los valores  $K_{eq}$  medidos para cada agente de

extracción, sobre una base peso/peso, se indican en el punto de intersección entre la línea de 30% de alquilfenol y el límite de fases de alquilfenol respectivo. Los valores  $K_{eq}$ s medidos para 3-metilfenol, 2,4-dimetilfenol y 2,3,5-trimetilfenol eran 43, 13, y 6, respectivamente. Como puede verse en esta figura, los coeficientes de extracción para el agente de extracción bifásico a contenido constante de alquilfenol disminuyen significativamente a medida que aumenta el peso molecular del alquilfenol. Aunque los alquilfenoles más pesados producen regiones bifásicas relativamente mayores en el diagrama de fases, los mismos exhiben un poder reducido de extracción de los mercaptanos para los agentes de extracción obtenidos a contenido constante de alquilfenol. Una segunda base para comparación del poder extractivo de los sistemas de extracción bifásicos se ilustra también en la Figura 2. La línea de unión de trazo discontinuo para KOH al 48% delinea composiciones en el diagrama de fases que caen dentro de la región bifásica y comparten la misma composición de segunda fase (o fase más densa, a la que se hace referencia frecuentemente como fase del fondo): 48% en peso de KOH. Todas las composiciones de partida a lo largo de esta línea de unión se separarán por fases en dos fases, la fase del fondo de las cuales será KOH al 48% en peso en agua. Se prepararon dos composiciones de agente de extracción tales que las mismas caían sobre esta línea de unión aunque se prepararon utilizando alquilfenoles de peso molecular diferente: 3-metilfenol y 2,3,5-trimetilfenol. Los coeficientes de extracción se determinaron como se ha descrito arriba y se encontró que eran 17 y 22 respectivamente. Sorprendentemente, en contraste con los experimentos de contenido constante de alquilfenol en los cuales se observaron grandes diferencias en poder extractivo, estos dos agentes de extracción exhibían  $K_{eq}$  prácticamente idéntico. Este ejemplo demuestra que la eficiencia de la extracción de mercaptanos está determinada por la concentración de hidróxido de metal alcalino presente en la fase del fondo, y es sustancialmente independiente de la cantidad y el peso molecular del alquilfenol.

**Ejemplo 4. Medida de la Eliminación de Mercaptanos de la Nafta**

Se preparó una solución de tratamiento representativa por combinación de 458 gramos de KOH, 246 gramos de agua y 198 gramos de alquilfenoles a la temperatura ambiente. Después de agitar durante treinta minutos, se dejó que la mezcla se separara en dos fases, que se separaron una de otra. La fase de agente de extracción (menos densa) tenía una composición de aproximadamente 21% en peso de iones KOH, aproximadamente 48% en peso de iones metil-fenilato de potasio, y aproximadamente 31% en peso de agua, basado en el peso total del agente de extracción, y la fase del fondo (más densa) contenía aproximadamente 53% en peso de iones KOH, siendo el resto agua, basado en el peso de la fase del fondo.

Una parte en peso de la fase de agente de extracción se combinó con tres partes en peso de una nafta catalítica intermedia hidrotratada selectivamente ("ICN") que tenía un punto de ebullición inicial de aproximadamente 32,2°C (90°F). La ICN contenía mercaptanos C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, y C<sub>8</sub> recombinantes. La ICN y el agente de extracción se equilibraron a la presión ambiente y a 135°F (57,2°C), y se determinaron la concentración de azufre de mercaptanos C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, y C<sub>8</sub> recombinantes en la nafta y la concentración de azufre de mercaptanos C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, y C<sub>8</sub> recombinante en el agente de extracción. Los valores  $K_{eq}$ s resultantes se calcularon y se muestran en la columna 1 de la tabla.

Para comparación, se muestra en la columna 2 de la tabla una extracción convencional (de la técnica anterior) de mercaptanos normales de gasolina utilizando una solución de hidróxido de sodio al 15% en peso a 90°F (32,2°C). La comparación demuestra que el poder extractivo de los mercaptanos recombinantes más difíciles de extraer utilizando el presente proceso es más de 100 veces mayor que el poder extractivo del proceso convencional con los mercaptanos normales extraídos menos fácilmente.

Peso molecular del mercaptano	$K_{eq}$ , Agente de extracción de la fase superior	$K_{eq}$ , Agente de extracción monofásico
C <sub>1</sub>	--	1000
C <sub>2</sub>	--	160
C <sub>3</sub>	--	30
C <sub>4</sub>	--	5
C <sub>5</sub>	--	1
C <sub>6</sub>	15,1	0,15
C <sub>7</sub>	7,6	0,03
C <sub>8</sub>	1,18	No medible

40

Como se deduce claramente de la tabla, se obtiene un valor  $K_{eq}$  notablemente mejorado cuando el agente de extracción es la fase superior de una solución de tratamiento bifásica comparado con un agente de extracción convencional, es decir, un agente de extracción obtenido a partir de una solución de tratamiento monofásica no localizada por composición en el límite de fases entre las regiones monofásica y bifásica. El agente de extracción de la fase superior es particularmente eficaz para retirar mercaptanos de peso molecular alto. Por ejemplo, para mercaptanos  $C_6$ , el valor  $K_{eq}$  del agente de extracción de la fase superior es cien veces mayor que el valor  $K_{eq}$  obtenido utilizando un agente de extracción preparado a partir de una solución de tratamiento monofásica. El gran aumento en  $K_{eq}$  es particularmente sorprendente teniendo en cuenta la mayor temperatura de equilibrio empleada con el agente de extracción de la fase superior, dado que podría esperarse que consideraciones cinéticas convencionales condujeran a un valor  $K_{eq}$  disminuido a medida que la temperatura de equilibrio se incrementara desde 32,2 a 57,2°C (90°F a 135°F).

**Ejemplo 5. Extracción de Mercaptanos a partir de Condensados de Gas Natural**

Se preparó una solución de tratamiento bifásica representativa de acuerdo con el Ejemplo 4. La fase de agente de extracción tenía una composición de aproximadamente 21% en peso de iones KOH, aproximadamente 48% en peso de iones dimetil-fenilato de potasio, y aproximadamente 31% en peso de agua, basada en el peso total del agente de extracción, y la fase del fondo contenía aproximadamente 52% en peso de iones KOH, siendo el resto agua, basado en el peso de la fase del fondo.

Una parte en peso del agente de extracción se combinó con tres partes en peso de un condensado de gas natural que contenía mercaptanos ramificados y de cadena lineal, que tenían pesos moleculares de aproximadamente  $C_5$  y superiores. El condensado de gas natural tenía un punto de ebullición inicial de 32,8°C (91°F) y un punto de ebullición final de 348°C (659°F), y aproximadamente 1030 ppm de azufre de mercaptanos. Después de alcanzar el equilibrio a la presión ambiente y a 54,4°C (130°F) se midió la concentración de azufre de mercaptanos en el agente de extracción y se comparó con la concentración de mercaptanos en el condensado, obteniéndose un valor  $K_{eq}$  de 11,27.

Para comparación, se combinó el mismo condensado de gas natural sobre una base en peso 3:1 con un agente de extracción convencional preparado a partir de una composición de tratamiento monofásica convencional que contenía 15% de hidróxido de sodio disuelto, es decir una composición de tratamiento localizada por composición muy lejos del límite con la región bifásica en el diagrama de fases ternario. Después de alcanzar el equilibrio en las mismas condiciones, se determinó la concentración de azufre de mercaptanos, obteniéndose un valor  $K_{eq}$  mucho menor, de 0,13. Este ejemplo demuestra que el agente de extracción preparado a partir de una solución de tratamiento bifásica es prácticamente dos órdenes de magnitud más eficaz en la eliminación de un hidrocarburo ramificado y mercaptanos de cadena lineal que tienen un peso molecular mayor que aproximadamente  $C_5$ .

**Ejemplo 6. Poder Extractivo de los Mercaptanos de Inversión de Composiciones de Extracción Monofásicas Frente a las Bifásicas de Composición Prácticamente Idénticas**

Se prepararon tres composiciones de tratamiento (operaciones numeradas 2, 4, y 6) localizadas por composición dentro de la región bifásica. Después de su separación de la composición de tratamiento, la fase superior (agente de extracción) se puso en contacto con nafta como se indica en el Ejemplo 2, y se determinó el valor  $K_{eq}$  para cada agente de extracción. La nafta contenía mercaptanos de inversión, con inclusión de mercaptanos de inversión que tenían pesos moleculares de aproximadamente  $C_5$  y superiores. Los resultados se indican en la tabla.

A modo de comparación, se prepararon tres composiciones de tratamiento convencionales (comparaciones numeradas 1, 3, y 5) localizadas por composición en la región monofásica del diagrama ternario de fases, pero cerca del límite de la región bifásica. Las composiciones de tratamiento se pusieron en contacto con la misma nafta, asimismo en las condiciones indicadas en el Ejemplo 2, y se determinó el valor  $K_{eq}$ . Estos resultados se muestran también en la tabla.

Para la eliminación de los mercaptanos de inversión, la tabla muestra claramente la ventaja de emplear un agente de extracción localizado por composición en el límite de fases entre las regiones monofásica y bifásica del diagrama de fases. Los agentes de extracción localizados por composición cerca del límite de fases, pero dentro de la región monofásica, exhiben un valor  $K_{eq}$  que es aproximadamente un factor de dos menor que el valor  $K_{eq}$  de agentes de extracción similares localizados por composición en el límite de fases.

Operación#	# de fases en la composición de tratamiento	Cresilato de Potasio	KOH	Agua	$K_{eq}$
		(%p)	(%p)	(%p)	(p/p)
1	1	15	34	51	6

ES 2 493 790 T3

2	2	15	35	50	13
3	1	31	27	42	15
4	2	31	28	41	26
5	1	43	21	34	18
6	2	43	22	35	36

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de desulfuración de nafta, que comprende:
  - 5 (a) poner en contacto una nafta que contiene azufre con hidrógeno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidrotratamiento en condiciones de hidrotratamiento catalítico para formar una nafta hidrodesulfurada;
  - (b) poner en contacto la nafta hidrodesulfurada con una primera fase de una composición de tratamiento que contiene agua, hidróxido de metal alcalino, ftalocianina-sulfonato de cobalto, y alquilfenoles y que tiene al menos dos fases,
    - 10 (i) conteniendo la primera fase alquilfenilato de metal alcalino disuelto, hidróxido de metal alcalino disuelto, agua, y ftalocianina de cobalto sulfonada disuelta, y
    - (ii) conteniendo la segunda fase agua e hidróxido de metal alcalino disuelto;
  - (c) extraer azufre de mercaptanos de la nafta hidrodesulfurada a la primera fase; y
  - (d) separar una nafta de mejor calidad que tiene menos azufre de mercaptanos que la nafta hidrodesulfurada.
- 15 2. El método de la reivindicación 1 en el que, durante el contacto del paso (b), la primera fase se aplica a y fluye a lo largo de fibras metálicas hidrófilas, y el hidrocarburo fluye a lo largo de la primera fase en paralelo con el flujo de la primera fase.
3. El método de la reivindicación 1, en donde los mercaptanos son mercaptanos de inversión.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en donde la ftalocianina de cobalto sulfonada está presente en la primera fase en una cantidad que oscila desde aproximadamente 10 a aproximadamente 500 ppm en peso, basada en el peso de la solución de tratamiento.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en donde la solución de tratamiento contiene aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 55% en peso de alquilfenoles disueltos, aproximadamente 10 ppm en peso a aproximadamente 500 ppm en peso de ftalocianina de cobalto sulfonada disuelta, aproximadamente 25% en peso a aproximadamente 60% en peso de hidróxido de metal alcalino disuelto, y aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso de agua, basado en el peso de la solución de tratamiento.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente conducir una cantidad oxidante de oxígeno y la primera fase del paso (c) a una región de oxidación, y oxidar el azufre de mercaptanos en la primera fase a disulfuros, separar los disulfuros de la primera fase, y conducir luego la primera fase a una región de clarificación en la que un disolvente inmiscible con el agua separa ulteriormente los disulfuros de la primera fase, en donde el contacto del paso (b) tiene lugar en condiciones sustancialmente anaerobias.

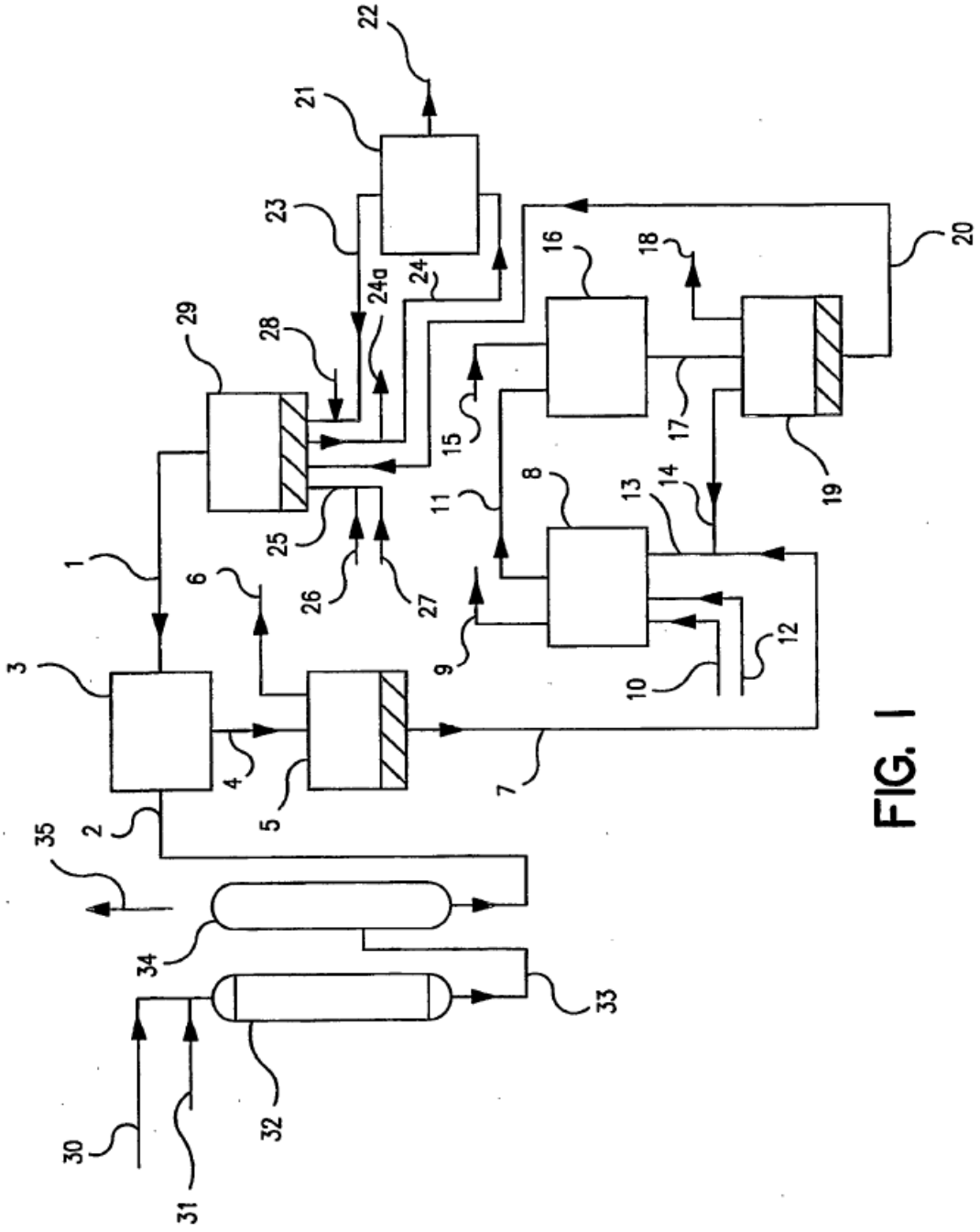


FIG. 1

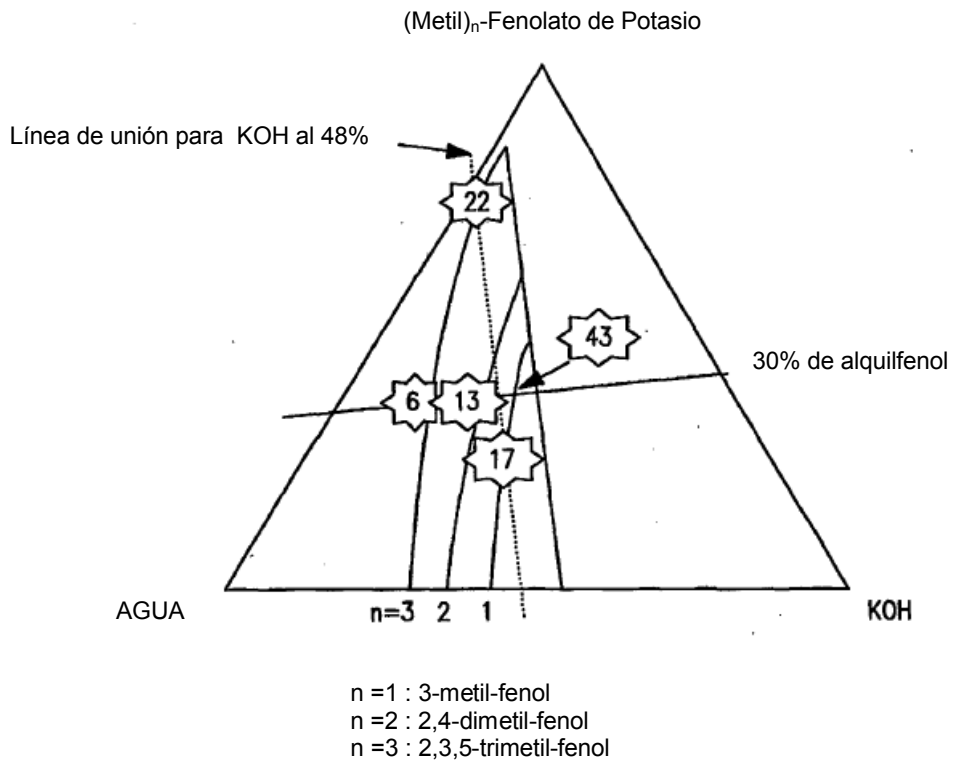


FIG. 2