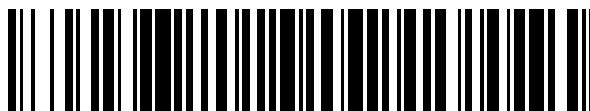


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 123**

51 Int. Cl.:

**C10G 45/00** (2006.01)  
**C10G 67/04** (2006.01)  
**C10G 21/28** (2006.01)  
**C10G 21/00** (2006.01)  
**C10G 21/16** (2006.01)  
**C10G 21/20** (2006.01)  
**C10G 21/27** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2008 PCT/US2008/012144**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2009 WO09058229**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2008 E 08845460 (8)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2212406**

54 Título: **Desulfuración de petróleo crudo completo por medio de extracción con disolvente e hidrotratamiento**

30 Prioridad:

**30.10.2007 US 981309**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.11.2016**

73 Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)  
P.O. Box 5000  
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:

**HAMAD, ESAM, ZAKI;  
AL-SHAFEI, EMAD, NAJI y  
AL-QAHTANI, ALI, SALIM**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 589 123 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**

Desulfuración de petróleo crudo completo por medio de extracción con disolvente e hidrotratamiento

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso a escala industrial para el tratamiento de petróleo crudo completo que tiene un contenido de azufre naturalmente elevado para reducir el contenido de azufre.

## 10 Antecedentes de la invención

15 El petróleo crudo que contiene azufre se denomina "sulfuroso" y se han descrito numerosos procesos para la "dulcificación" de crudo de petróleo para reducir su contenido de azufre. El hidrotratamiento tradicional es apropiado para fracciones de petróleo, pero no para el petróleo crudo completo. El tratamiento por medio de separación solo conduce a una pérdida del volumen petróleo crudo.

Existen métodos prácticos para la desulfuración de fracciones de petróleo crudo. Se han sugerido diversos enfoques en la técnica anterior para la desulfuración de petróleo crudo, pero existen dificultades técnicas y los costes asociados son elevados. Los procesos para los petróleos crudos muy pesados incluyen la combinación de desulfuración y craqueo para producir crudo sintético.

20 A modo de antecedentes, el documento USP 6.955.753 divulga un proceso por medio del cual se extraen los compuestos de azufre y los metales en disolventes de base acuosa tras reacción química con un ácido o una base. También se requiere un emulsionante para aumentar la superficie de contacto entre el disolvente acuoso y el petróleo.

En el documento USP 5.582.714, se describe la extracción de los compuestos de azufre a partir de fracciones previamente hidrotratadas. Las fracciones deben ser más volátiles que el disolvente en este proceso de manera que en la etapa de regeneración del disolvente los compuestos de azufre se vaporizan, y el disolvente permanece líquido. El volumen relativamente pequeño de la corriente de disolvente que contiene azufre de este proceso se debe a la pequeña cantidad de compuestos de azufre en la gasolina, en comparación con el contenido de azufre del petróleo crudo o las fracciones pesadas del petróleo. La Tabla 1 de la patente muestra que la gasolina tratada presenta un contenido de un 0,0464 % de azufre en comparación con la medida de un 3 % de azufre presente en el petróleo crudo pesado de Arabia.

35 El proceso de extracción con disolvente divulgado en el documento USP 4.385.984 va destinado a reducir los compuestos poliaromáticos y aumentar la estabilidad de oxidación de los aceites lubricantes. La recuperación de disolvente no se describe.

40 Se divulga un proceso de extracción con disolvente doble en el documento USP 4.124.489 con el fin de reducir el contenido de poliaromáticos y aumentar la estabilidad de oxidación de los petróleos. La reducción de azufre es un subproducto de la retirada de poliaromáticos.

45 El documento WO 03/040264 divulga un proceso de extracción con disolvente para la desulfuración de una corriente de alimentación de petróleo crudo que comprende mezclar la corriente de alimentación de petróleo crudo con un líquido iónico, siendo menor de un 10 % miscible con el petróleo crudo, separar la mezcla en una primera fase de petróleo crudo que tiene un contenido reducido de azufre y una fase de disolvente que contiene un disolvente disuelto, recuperar la fase de petróleo crudo, someter la fase de disolvente que contiene azufre a una regeneración de disolvente y recuperar el disolvente, someter los hidrocarburos con compuestos de azufre disueltos a hidropesado y recuperar una segunda corriente líquida de contenido reducido de azufre.

Estos procesos no son apropiados para, o se adaptan fácilmente al tratamiento de petróleo crudo completo y otras fracciones pesadas que tienen un contenido de azufre de origen natural relativamente elevado.

55 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso mejorado continuo para la desulfuración extractiva de petróleo crudo en el que una proporción total o sustancial del disolvente se recupere y se recicle para su uso en el proceso.

60 Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso mejorado de extracción continua con disolvente que se pueda usar para reducir sustancialmente el contenido de azufre del petróleo crudo y otras corrientes de hidrocarburos no tratadas que tienen un contenido de azufre natural elevado.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un proceso para reducir el contenido de azufre de una corriente de alimentación de petróleo crudo que minimice el requisito de capital mediante la utilización del equipo existente y procedimientos bien establecidos en una de las etapas de proceso.

65

Otro objetivo de la invención es proporcionar un proceso mejorado de extracción con disolvente en el que el disolvente o disolventes empleados se puedan mezclar de forma intensa con petróleo crudo, o una fracción de petróleo crudo, sin formar una emulsión y que proporcione una separación de fase líquido-líquido transparente tras el reposo.

5 Sumario de la invención

Los objetivos anteriores y otras ventajas se pueden lograr por medio de un proceso mejorado de la invención de acuerdo con la reivindicación 1, que abarca de forma amplia la mezcla de uno o más disolventes seleccionados con una corriente de alimentación de petróleo crudo que contiene azufre, seleccionada entre el grupo que consiste en petróleos crudos pesados, medios y ligeros, y sus mezclas, durante un período de tiempo predeterminado, que permita la separación de la mezcla y la formación de una fase que contiene disolvente rico en azufre y una fase oleosa de petróleo crudo de contenido de azufre sustancialmente menor, extraer la corriente rica en azufre y regenerar el disolvente, hidrotrotar la corriente rica en azufre restante para retirar o reducir sustancialmente los compuestos que contienen azufre con el fin de proporcionar una corriente hidrotrotada de contenido de azufre bajo y mezclar la corriente hidrotrotada con la fase separada de petróleo crudo para proporcionar de este modo una corriente producto de petróleo crudo de contenido de azufre sustancialmente reducido y sin una pérdida significativa de volumen.

20 El proceso de la invención puede además incluir las etapas de análisis de la corriente de alimentación de petróleo crudo para identificar los compuestos de azufre presentes, y seleccionar uno o más disolventes de extracción en base a su capacidad relativa para formar un soluto con uno o más de los compuestos de azufre en el petróleo crudo.

25 El(los) disolvente(s) tiene(n) buena capacidad y selectividad para el intervalo amplio de compuestos de azufre específicos que se sabe que están presentes en los petróleos crudos completos a partir de diversos yacimientos. A continuación, se presenta un listado parcial de compuestos de azufre comúnmente presentes en los petróleos crudos. Los petróleos crudos procedentes de diferentes fuentes normalmente contienen concentraciones diferentes de compuestos de azufre, por ejemplo, de menos de un 0,1 % hasta un 5 %. Los disolventes usados en el proceso de la presente invención están seleccionados para extraer compuestos de azufre aromáticos y, de este modo, cubren una amplia gama de compuestos de azufre presentes en los petróleos crudos. Los disolventes preferidos también extraen ciertos compuestos de azufre alifáticos. Los compuestos de azufre alifáticos normalmente están presentes en los petróleos crudos a bajas concentraciones y resultan fáciles de retirar por medio de procesos convencionales de hidrodesulfuración.

35 Los ejemplos de clases de compuestos de azufre alifáticos en los petróleos crudos incluyen:

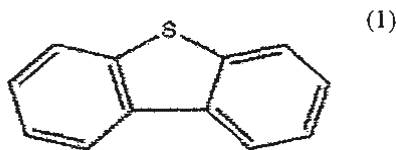
R-S-R, R-S-S-R y H-S-R,  
en la que R representa grupos alquilo de CH<sub>3</sub> y superiores.

40 Algunos compuestos específicos incluyen:

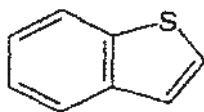
2,4-DMBT; 2,3-DMBT; 2,5,7-TMBT; 2,3,4-TMBT; 2,3,6-TMBT; DBT;  
4-MDBT; 3-MDBT; 1-MDBT; 4-ETDBT; 4,6-DMDBT;  
2,4-DMDBT; 3,6-DMDBT; 2,8-DMDBT; 1,4-DMDBT; 1,3-DMDBT;  
2,3-DMDBT; 4-PRDBT; 2-PRDBT; 1,2-DMDBT; 2,4,7-TMDBT;  
4-BUTDBT; 2-BUTDBT; 4-PENDBT; y 2-PENDBT,

45 en los prefijos

en las que, en los prefijos, D = di, ET = etilo, T = tri, M = metilo, PR = propilo, BUT = butilo y PEN = pentilo.

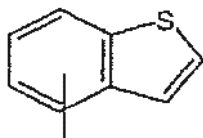


DBT: Dibenzotiofeno



(2)

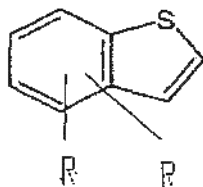
BT: Benzotiofeno



(3)

R

Sustitución sencilla de BT

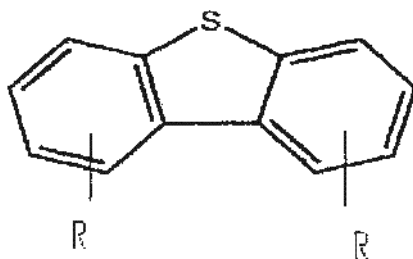


(4)

R

R

Sustitución doble de BT



(5)

R

R

Sustitución doble de DBT

- 5 Es igualmente importante que la emulsión formada tras la mezcla del(de los) disolvente(s) y petróleo crudo, o fracciones, se rompa fácilmente y permita la separación rápida con el fin de procesar el extracto y las corrientes de refinado. La propia selección del(de los) disolvente(s) elimina o minimiza la necesidad de tratamiento químico adicional para reducir o romper la emulsión.
- 10 La mayoría de disolventes se vuelven saturados tras la exposición al soluto y los compuestos de azufre retirados por el disolvente alcanzan un estado de equilibrio, después del cual no se puede retirar azufre adicional. No obstante, en el proceso de la presente invención, la solución saturada se transfiere a la unidad de regeneración de disolvente para retirar los compuestos de azufre y se devuelve para reutilización del(de los) disolvente(s). La unidad de regeneración es una columna de destilación atmosférica, cuyo método de operación se conoce bien en la técnica.
- 15 Debe entenderse que, por motivos de conveniencia, el proceso de la invención se describe en la especificación y las reivindicaciones con referencia a disolvente de extracción no que es miscible con el aceite. Aunque la inmiscibilidad completa resulta altamente deseable, como cuestión práctica, tiene lugar cierta mezcla en el sistema de petróleo/disolvente. No obstante, es importante que el disolvente tenga una miscibilidad tan baja como resulte posible con el petróleo objeto de tratamiento. Si el(los) disolvente(s) para usar en el proceso, por ejemplo, en base a la disponibilidad, tiene(n) una miscibilidad más elevada que la que se puede aceptar en los procesos aguas abajo, se puede proporcionar una unidad de separación de disolvente para reducir cualquier disolvente restante hasta un nivel aceptable.
- 20

Según se usa en la presente memoria, se comprende que la expresión "petróleo crudo" pretende incluir el petróleo crudo completo, petróleo crudo que ha experimentado cierto pre-tratamiento, y fracciones de petróleo crudo que tienen un contenido de azufre elevado. También se comprende que la expresión petróleo crudo incluye petróleo procedente de la cabecera del pozo que se ha sometido a separación de agua-petróleo; y/o separación gas-petróleo; y/o desalación; y/o estabilización.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe a continuación y con referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una realización del proceso de la presente invención; y  
La Figura 2 es una ilustración esquemática de una segunda realización de la invención que incluye la etapa adicional de destilación inicial del petróleo crudo completo.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El proceso de la presente invención se describe de forma adicional con referencia a la realización de la Figura 1 en la que se introduce una corriente de alimentación de petróleo crudo de alto contenido de azufre (10) en una unidad de extracción/separación (20) en la que se mezcla con uno o más disolventes (32) que convierten los compuestos que contienen azufre de la corriente (10) de petróleo crudo en un compuesto soluble en disolvente que se concentra en la fase de disolvente. Como se ha comentado anteriormente, el disolvente no es miscible con el petróleo crudo completo.

Tras la separación de fase líquido-líquido, la parte desulfurada o dulcificada (22) de la corriente de petróleo crudo completo se retira de la unidad de extracción/separación (20) y se transfiere para procesado adicional aguas abajo (no mostrado) como producto mejorado. La corriente (24) rica en azufre se retira de la unidad de extracción (20) y se alimenta en una unidad (30) de recuperación de disolvente. El disolvente se separa y se recupera como corriente (32) y se devuelve para su introducción con la corriente de alimentación de petróleo crudo completo en la unidad de extracción/separación (20).

Una vez que se ha separado el disolvente, a continuación se alimenta la corriente (34) de petróleo crudo completo rica en azufre restante en una unidad de hidrot ratamiento (40). Se extrae la corriente (42) de ácido sulfhídrico para el tratamiento posterior o uso, y se retira el petróleo (44) crudo completo dulcificado para el proceso adicional aguas abajo. En una realización preferida, las corrientes tratadas (22, 44) se combinan para formar una corriente dulcificada (50).

Como se comprende por parte del experto común en la técnica, el coste de la unidad de hidrot ratamiento es proporcional al caudal volumétrico de la corriente de alimentación que se trata y, dentro de unos límites, no es sensible al contenido de azufre de la corriente. Por ejemplo, un aumento de un 50-100 % del contenido de azufre únicamente conduce a un pequeño aumento del coste de operación, no obstante un incremento grande del caudal (por ejemplo, cierto porcentaje) conduce a un aumento apreciable del coste de operación. Dado que el coste de inversión de construcción de una unidad de separación es mucho menor que el coste de la unidad de hidrot ratamiento, la combinación particular de extracción preliminar y separación seguida de hidrot ratamiento de un volumen mucho menor de acuerdo con el método de la invención tiene como resultado unos ahorros sustanciales de costes de inversión y rentabilidades operacionales, y la capacidad de utilizar las unidades existentes y técnicamente maduras. El proceso de la invención se vuelve más atractivo a medida que aumenta la demanda de petróleo crudo dulcificado y aumenta el diferencial de precio de mercado entre el petróleo crudo completo sulfurado y el dulcificado.

Un factor importante en la operación eficaz del proceso es la selección apropiada del disolvente, o disolventes, usado en la unidad de separación. Los disolventes están seleccionados a partir del grupo que consiste en furfural, dimetilformamida, carbonato de propileno, carbonato de etileno, acetona, acetonitrilo, diacetilo, dietileno glicol y metanol. Los disolventes apropiados incluyen  $\gamma$ (butilimino)dietanol.

La determinación de la miscibilidad con el petróleo crudo, u otra fracción pesada de petróleo se hace por medio de mezcla y observación de la mezcla tras el reposo.

En referencia ahora a la Figura 2, se muestra una segunda realización de la invención que ilustra esquemáticamente la etapa adicional de destilación inicial del petróleo crudo antes de la introducción en la unidad de extracción con la corriente de disolvente. La corriente (10) de petróleo crudo de alto contenido en azufre se introduce en la unidad (12) de destilación inicial donde se somete a destilación en una columna de destilación atmosférica para retirar las fracciones más ligeras del petróleo crudo. Las fracciones más ligeras son aquellas con un punto de ebullición menor o igual que  $T_{\text{máx}}$ , en la que  $80\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{máx}} < 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Alternativamente, la corriente (10) de petróleo crudo se puede someter a separación instantánea en un tambor instantáneo para retirar las fracciones más ligeras del petróleo crudo. La corriente superior (16) consiste en las fracciones más ligeras y se denomina corriente " $T_{\text{máx}}$  menos" debido a que experimenta ebullición por debajo de

5 Tmáx. La corriente (16) procedente de la unidad de destilación inicial (12) está sustancialmente libre de azufre y se retira para el procesado adicional aguas abajo. Las fracciones (18) inferiores de petróleo crudo procedentes de la unidad (12) de destilación inicial tienen una concentración relativamente más elevada de azufre y se introducen con la corriente de disolvente (32) en la unidad de extracción/separación (20) donde se mezclan de forma intensa.

10 Posteriormente, se lleva a cabo el proceso como se ha descrito con detalle anteriormente en conexión con la Figura 1. Se puede mezclar una corriente (16) superior con menor contenido de azufre aguas abajo con el crudo desulfurado (22), o la corriente (64) sometida a separación opcional con disolvente, y la corriente hidrotratada (44) para proporcionar la corriente (50) de producto final de contenido de azufre sustancialmente menor, en comparación con la corriente (10) de petróleo crudo entrante.

15 Como se ha comentado anteriormente, el disolvente seleccionado puede ser miscible en la corriente (22) de petróleo desulfurado hasta el punto que resulte indeseable. Como se muestra en la Figura 2, se proporciona una unidad (60) de separación de disolvente para reducir o retirar el disolvente restante en la corriente (62) y producir la corriente (64) sometida a separación con disolvente que se mezcla con las otras corrientes tratadas (16, 44) para proporcionar la corriente (50) producto final.

20 Se comprende a partir de la descripción anterior, que la corriente (34) rica en azufre es de un volumen relativamente pequeño, en comparación con la corriente (10) de petróleo crudo entrante. De este modo, la unidad de hidrotratamiento requiere no solo procesar este volumen relativamente pequeño, reduciendo de este modo sustancialmente los costes de inversión y de operación de la etapa de desulfuración en comparación con el enfoque de la técnica anterior.

25 Los costes de operación se minimizan de forma adicional recubriendo todo o sustancialmente todo el disolvente mezclado con el crudo y reciclándolo para su reutilización en la etapa del proceso de extracción con disolvente. La relación volumétrica de petróleo crudo se controla preferentemente para maximizar la cantidad de los compuestos de azufre disueltos como soluto. La cantidad y los tipos de los compuestos de azufre presentes en la corriente (10) de alimentación de petróleo crudo se determinan fácilmente gracias a medios analíticos convencionales cualitativos y cuantitativos bien conocidos en la técnica. Los niveles de saturación de los compuestos de azufre en uno o más disolventes empleados se determinan ya sea a partir de materiales de referencia o por medio de ensayos rutinarios de laboratorio.

35 En la práctica del proceso, el caudal de petróleo crudo, o el(los) disolvente(s), o ambos, se controlan con el fin de maximizar la desulfuración en la etapa de extracción. El proceso también puede requerir el ensayo periódico de la corriente (10) de alimentación del petróleo crudo para identificar cualquier variación en el contenido de compuesto de azufre y/o la concentración con una modificación apropiada de los parámetros del proceso.

40 Los compuestos de azufre con impedimento estérico tales como 4,6-DMDBT son aproximadamente 100 veces menos reactivos que DBT en los procesos normales de hidrodesulfuración. En la unidad de extracción usada en el proceso de la invención, los compuestos con impedimento estérico son solo ligeramente más difíciles de extraer, por ejemplo, de 1,3 a 2 veces.

45 También se puede utilizar el modelado molecular para optimizar el(los) disolvente(s) específico(s) seleccionado(s) para una corriente de alimentación concreta de petróleo crudo. El modelado molecular se basa en una combinación de un cálculo termodinámico estadístico y mecánico de cuanto. Este método también resulta útil para estimar la selectividad de diversos disolventes frente a los compuestos de azufre procedentes de mezclas que contienen hidrocarburos y compuestos de azufre, tales como petróleo crudo y sus fracciones.

50 Como resultará evidente a partir de la descripción anterior del proceso de la invención, los disolventes que forman emulsiones estables con petróleo crudo no se deberían usar. No obstante, el proceso también se puede modificar para incluir la adición de uno o más compuestos de ruptura de emulsión, si fuese necesario. El uso de los compuestos químicos de ruptura de emulsión y las composiciones se conocen bien en la técnica.

55 En la descripción de la invención que se ilustra esquemáticamente en los dibujos y en ciertos ejemplos siguientes, la realización se refiere al procesado por lotes de la corriente de alimentación que contiene azufre. Como se comprende bien por parte del experto común en la técnica, los procesos continuos de extracción se pueden aplicar en la práctica de la invención. Se pueden usar las columnas de extracción con el flujo de petróleo y disolvente en contracorriente o co-corriente, con respecto a la mezcla lograda mediante la construcción interna de la columna. El aparato que se puede usar incluye columnas estáticas tales como bandejas de tamizado, relleno aleatorio, relleno estructurado (SMVP); y columnas agitadas tales como una columna Karr, columna Scheibel, columna por pulsos con contructor de disco rotatorio (RDC).

65 Los siguientes ejemplos identifican una diversidad de disolventes y su capacidad relativa para disolver compuestos de azufre encontrados con diferentes calidades de petróleo crudo y fracciones de petróleo crudo para, de este modo, dulcificar el petróleo crudo. En estos ejemplos, se determinó el contenido total de azufre por medio de análisis, pero no la cantidad de los compuestos de azufre individuales.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

Se introdujo un embudo de separación cargado con combustible diésel no tratado que contenía 7547 ppm de azufre. Se añadió un volumen igual de furfural como disolvente de extracción. Tras agitación durante 30 minutos, se dejó la mezcla en reposo para permitir la separación de las dos fases líquidas. Este procedimiento se repitió dos veces más. El diésel tratado se recogió y se analizó el contenido de azufre usando un instrumento ANTEK 9000. Se encontró una reducción de un 71 % de azufre, presentando 2180 ppm de azufre.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

Se repitió el Ejemplo 1, exceptuando que se empleó carbonato de propileno como disolvente, y que se repitió la extracción tres veces. Se observó una reducción de un 49 % de azufre.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

Se repitió el Ejemplo 1, exceptuando que se empleó acetonitrilo como disolvente. Se observó una reducción de un 37 % de azufre.

Ejemplo 4

Se introdujo acetonitrilo en un embudo de separación como el disolvente de extracción  $10^x$  y petróleo crudo pesado de Arabia con un 2,7 %, o 27.000 ppm, de azufre en una proporción en volumen de 1:1, tras agitación durante 30 minutos, se dejó en reposo para permitir la formación de dos fases. Se recogió la fase oleosa. Se determinó el contenido de azufre del producto antes y después de la extracción por medio de fluorescencia de rayos-X (XRF). La reducción de azufre fue de 1.105 ppm, o aproximadamente una reducción de un 5 %.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

Se seleccionaron dos disolventes orgánicos,  $\gamma$ (butilimino)dietanol y dimetilformamida, para retirar el azufre orgánico del diésel de operación directa. Se mezclaron por separado diez ml de diésel que contenía 7760 ppm de azufre con 20 ml de  $\gamma$ (butilimino)dietanol y dimetilformamida, respectivamente. Se agitó la mezcla en un agitador, (modelo KIKA HS501), durante 2 horas a una velocidad de 200 rpm a temperatura ambiente. Se decantaron las dos fases líquidas. Se redujo el contenido de azufre del diésel de operación directa y el contenido de azufre del diésel tras la extracción fue de 4230 ppm para  $\gamma$ (butilimino)dietanol y 3586 ppm para dimetilformamida. El azufre orgánico total retirado del diésel fue de aproximadamente un 48 % y un 53 %, respectivamente.

Ejemplo 6

Se usaron directamente compuestos de azufre de extracto a partir de tres tipos de petróleos de crudo que tenían densidades diferentes. La relación de disolvente con respecto a petróleo fue de 3:1. La Tabla 1 muestra las concentraciones de azufre y las densidades de los tres petróleos.

Tabla 1. Propiedades del aceite sometido a ensayo

Tipo de petróleo	Azufre total, ppm	Densidad, g/cm <sup>3</sup>
Petróleo crudo ligero de Arabia	18600	0,8589
Petróleo crudo medio de Arabia	25200	0,8721
Petróleo crudo pesado de Arabia	30000	0,8917

Se agitaron mezclas de cada petróleo con diacetilo durante 30 minutos a 100 rpm a temperatura ambiente. El azufre retirado de cada petróleo fue de aproximadamente un 35 % para el crudo ligero de Arabia, un 26 % para el medio de Arabia y un 21 % para el petróleo crudo pesado de Arabia. La Tabla 2 muestra las concentraciones de azufre en el extracto de cada petróleo.

Tabla 2. Contenido de azufre del refinado y extracto

Tipo de petróleo	Azufre en extracto (retirado del petróleo), %
Petróleo crudo ligero de Arabia	35,1
Petróleo crudo medio de Arabia	26,2
Petróleo crudo pesado de Arabia	21,1

El proceso de a invención no está limitado para su uso con petróleo crudo, sino que también se puede aplicar a fracciones de petróleo crudo, tales como diésel.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

Se llevó a cabo la extracción de compuestos de azufre a partir de un diésel de operación directa a tres relaciones

diferentes de diacetilo con respecto a diésel. La concentración de azufre en el diésel fue de 7600 ppm. El período de mezcla fue de 10 minutos a temperatura ambiente. La concentración de azufre en el extracto y el refinado se midió por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

5

Tabla 3. Extracción de diésel de operación directa usando diacetilo

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del diésel) %
1:1	35,5
2:1	54,7
3:1	73,0

El contenido de azufre en el diésel es menor que el petróleo crudo. Por tanto, el porcentaje extraído por un disolvente seleccionado es mayor para el diésel en comparación con el petróleo crudo. La capacidad de los disolventes, es decir, saturación por medio de compuestos de azufre es esencialmente fija. De este modo, aunque la cantidad de azufre extraído sea casi la misma, en valor relativo será mayor cuando exista inicialmente una concentración de azufre baja, como en el caso del diésel.

10

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

Se llevó a cabo la extracción de compuestos de azufre a partir de un diésel de operación directa usando poli(carbonato de propileno). El diésel de operación directa tuvo una concentración de azufre de 7600 ppm. La extracción a tres relaciones diferentes de disolvente con respecto a diésel se llevó a cabo a temperatura ambiente y un tiempo de mezcla de 10 minutos. La concentración de azufre en el extracto y el refinado se midió por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

20

Tabla 4. Extracción de diésel de operación directa usando poli(carbonato de propileno)

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del diésel) %
1:1	18,7
2:1	30,4
3:1	37,5

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

Se usó éter monoetílico de dietilen glicol para extraer los compuestos de azufre a partir de diésel de operación directa. El diésel de operación directa tuvo un contenido de azufre de 7600 ppm. La extracción se llevó a cabo para tres relaciones diferentes de disolvente con respecto diésel a temperatura ambiente y tiempo de mezcla de 10 minutos. La concentración de azufre del extracto y el refinado se midieron por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

30

Tabla 5. Extracción de diésel de operación directa usando éter monoetílico de dietilen glicol

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del diésel) %
1:1	21,244
2:1	34,357
3:1	42,714

Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención)

Se usó metanol para extraer los compuestos de azufre a partir de diésel de operación directa que tenía un contenido de azufre de 7600 ppm. La extracción se llevó a cabo para tres relaciones diferentes de disolvente con respecto diésel a temperatura ambiente y tiempo de mezcla de 10 minutos. La concentración de azufre del extracto y el refinado se midieron por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

40

Tabla 6. Extracción de diésel de operación directa usando metanol

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del diésel) %
1:1	10,300
2:1	23,495
3:1	33,333

Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención)

Se usó acetona para extraer los compuestos de azufre a partir de diésel de operación directa que tenía un contenido de azufre de 7600 ppm. La extracción se llevó a cabo para tres relaciones diferentes de disolvente con respecto

45



diésel a una temperatura de -5 °C y tiempo de mezcla de 10 minutos. La concentración de azufre del extracto y el refinado se midieron por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Extracción de diésel de operación directa usando acetona

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del diésel) %
1:1	45,659
2:1	69,798
3:1	77,549

5

Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)

Se usó furfural para extraer los compuestos de azufre a partir de diésel de operación directa que tenía un contenido de azufre de 4800 ppm. El diésel modelo se preparó por medio de mezcla de un 70 % de n-dodecano y los siguientes compuestos aromáticos: un 15 % de tolueno y un 10 % de naftaleno y un 5 % de ditiofeno. La extracción se llevó a cabo para cuatro relaciones diferentes de disolvente con respecto a diésel a temperatura ambiente y tiempo de mezcla de 2 horas. Los resultados se resumen en la Tabla 8.

10

Tabla 8. Extracción de diésel modelo (4800 ppm de azufre) usando furfural

Relaciones de extracción por lotes de disolvente con respecto a diésel	Azufre en el diésel modelo tras extracción, ppm	Azufre retirado del diésel modelo, %
1/2:1	2100,7	56,2
1:1	1249,8	74,0
2:1	710,5	85,2
3:1	525,7	89,0

15

Ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención)

Se repitió el Ejemplo 8 con un diésel modelo que contenía 9200 ppm de azufre. Los resultados se resumen en la Tabla 9.

20

Tabla 9. Extracción de diésel modelo (4800 ppm de azufre) usando furfural

Relaciones de extracción por lotes de disolvente con respecto a diésel	Azufre en el diésel modelo tras extracción, ppm	Azufre retirado del diésel modelo, %
1/2:1	4097	55,5
1:1	2456,3	73,3
2:1	1389,9	84,9
3:1	900,9	90,2

25

Ejemplo 14

Se usó acetona para extraer los compuestos de azufre de petróleo crudo ligero de Arabia que contenía 18600 ppm de azufre. La extracción de tres relaciones diferentes de disolvente con respecto a crudo se llevó a cabo a temperatura ambiente y el tiempo de mezcla fue de 10 minutos. La concentración de azufre en el extracto y refinado se midió por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 10.

30

Tabla 10. Extracción de petróleo crudo ligero de Arabia usando acetona

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del petróleo) %
1:1	61,092
2:1	65,075

Ejemplo 15

Se usó acetona para extraer los compuestos de azufre de petróleo crudo medio de Arabia que contenía 25200 ppm de azufre. La extracción de tres relaciones diferentes de disolvente con respecto a crudo se llevó a cabo a temperatura ambiente y el tiempo de mezcla fue de 10 minutos. La concentración de azufre en el extracto y refinado se midió por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 11.

40

Tabla 11. Extracción de petróleo crudo medio de Arabia usando acetona

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del petróleo) %
------------------------------------	--

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del petróleo) %
1:1	42,645
2:1	45,575
3:1	45,922

## Ejemplo 16

5 Se usó acetona para extraer los compuestos de azufre de petróleo crudo pesado de Arabia que contenía 30000 ppm de azufre. La extracción por lotes de cuatro relaciones diferentes de disolvente con respecto a crudo se llevó a cabo a temperatura ambiente y el tiempo de mezcla fue de 10 minutos. La concentración de azufre en el extracto y refinado se midió por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Extracción de petróleo crudo pesado de Arabia usando acetona

Relaciones de extracción por lotes	Azufre en extracto (retirado del petróleo) %
1:1	22,792
2:1	29,901
3:1	35,394
4:1	39,209

10

## Ejemplo 17 (no de acuerdo con la invención)

15 Se empleó disolvente de acetona para extraer azufre orgánico de seis cortes de petróleo. La relación de extracción por lotes de 1:1 se aplicó para cada corte de petróleo con disolvente de acetona. La Tabla 13 ilustra la concentración de azufre de los cortes de petróleo. Se llevaron a cabo extracciones por lotes de seis cortes de petróleo a temperatura ambiente y el tiempo de mezcla fue de 10 minutos. La concentración de azufre del extracto y el refinado se midió por medio de XRF. Los resultados se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13. Extracción de cortes de petróleo usando acetona

Relaciones de extracción por lotes	Azufre de cortes de petróleo en la corriente de alimentación, ppm	Azufre en el extracto (retirado del petróleo), %
Corte-4, 315-400 °F (157,2-204,4)	1200	78,927
Corte-5, 400-500 °F (204,4-260)	4720	42,787
Corte-6, 500-600 °F (260-315,6)	14840	40,418
Corte-7, 600-700 °F (315,6-371,1)	25080	43,208
Corte-8, 700-800 °F (371,1-426,7)	26840	27,193
Corte-9, 800-900 °F (426,7-482,2)	30330	19,599

20

Estos ejemplos ilustran la extracción de los compuestos de azufre del Corte-4 de Petróleo al Corte-9 de Petróleo.

25 Como se ha comentado anteriormente, la capacidad de los disolventes hasta su punto de saturación con compuestos de azufre extraídos es sustancialmente fija y la cantidad de compuestos de azufre que se pueden extraer es aproximadamente la misma; no obstante, el valor relativo es más grande cuando el contenido de azufre inicial es bajo.

30 Se llevó a cabo la recuperación de disolvente en el extracto de acetona usando un evaporador rotatorio y casi un 100 % de la acetona usada en la etapa de extracción se recogió y se descubrió que resultaba apropiada para la reutilización en la etapa de extracción.

35 Como queda demostrado por medio de los ejemplos de laboratorio anteriores, el método de la invención es susceptible de reducir sustancialmente el contenido de azufre de una diversidad de corrientes de alimentación, y se pueden usar diversos disolventes y tipos de disolventes. Muchos disolventes se encuentran disponibles en las refinerías petroquímicas y se pueden rentabilizar seleccionando un disolvente que se produzca en el mismo punto, o en las proximidades, y que se pueda proporcionar por medio de una tubería.

40 Aunque se ha descrito el proceso de la invención con detalles y su práctica se ilustra por medio de los ejemplos anteriores, las variaciones y modificaciones se encuentran dentro de la experiencia común en la técnica y el alcance de la invención viene determinado por medio de las reivindicaciones siguientes.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso de extracción con disolvente para la desulfuración de una corriente de alimentación de petróleo crudo completo que contiene uno o más compuestos de azufre, que comprende:
- 10 a. mezclar el petróleo crudo completo seleccionado entre el grupo que consiste en petróleos crudos pesados, medios y ligeros, y sus mezclas, con una corriente de alimentación de disolvente que contiene uno o más disolventes de extracción para uno o más de los compuestos de azufre, en el que uno o más disolventes de extracción no son miscibles con el petróleo crudo y están seleccionados entre el grupo que consiste en furfural, dimetil formamida, carbonato de propileno, carbonato de etileno, acetona, acetonitrilo, diacetilo, dietilen glicol, metanol e  $\gamma$ (butilimino)dietanol;
- 15 b. separar la mezcla líquida en una primera fase de petróleo crudo de contenido de azufre reducido y una fase de disolvente que contiene compuestos de azufre disueltos y compuestos de hidrocarburo;
- c. recuperar la fase de petróleo crudo de contenido de azufre reducido como primera corriente de alimentación para el procesado posterior;
- 20 d. someter la fase de disolvente que contiene azufre a una etapa de regeneración de disolvente en una columna de destilación automática y recuperar una corriente de alimentación de disolvente para su uso en la etapa (a), anterior;
- e. someter a hidroprocesado los hidrocarburos con compuestos de azufre disueltos recuperados a partir de la etapa de regeneración del disolvente; y
- f. recuperar una segunda corriente líquida de hidrocarburos de contenido de azufre reducido a partir del hidroprocesador.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1 que incluye las etapas de:
- g. analizar la corriente de alimentación de petróleo crudo para identificar los compuestos de azufre presentes; y
- h. seleccionar uno o más disolventes de extracción basándose en su capacidad relativa para formar un soluto con uno o más de los compuestos de azufre del petróleo crudo.
- 30 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el disolvente de extracción se introduce en la corriente de alimentación de petróleo crudo antes de su introducción en un recipiente de mezcla.
- 35 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación de disolvente con respecto a petróleo crudo durante la mezcla está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1.
5. El proceso de la reivindicación 1, que incluye añadir una composición de ruptura de emulsión a la mezcla de disolvente y petróleo crudo para favorecer la formación de dos fases líquidas.
- 40 6. El proceso de la reivindicación 1, que incluye la etapa de pretratar el petróleo crudo completo por medio de uno o más procesos seleccionados entre el grupo que consiste en separación de petróleo-agua, separación gas-petróleo, desalación y estabilización.
- 45 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de petróleo crudo se somete a un proceso de destilación inicial antes de la mezcla con uno o más disolventes de extracción para producir una primera corriente de hidrocarburos de bajo contenido de azufre y una segunda corriente de petróleo crudo de contenido de azufre mayor.
- 50 8. El proceso de la reivindicación 1, que se lleva a cabo como un proceso discontinuo.
9. El proceso de la reivindicación 1, que se lleva a cabo como un proceso continuo en una columna.
- 55 10. El proceso de la reivindicación 1, que incluye etapas adicionales de tratamiento de la fase de petróleo crudo completo de contenido de azufre reducido recuperada en la etapa (c) para separar cualquier disolvente retenido y recuperar el disolvente separado para su uso en la etapa (a).

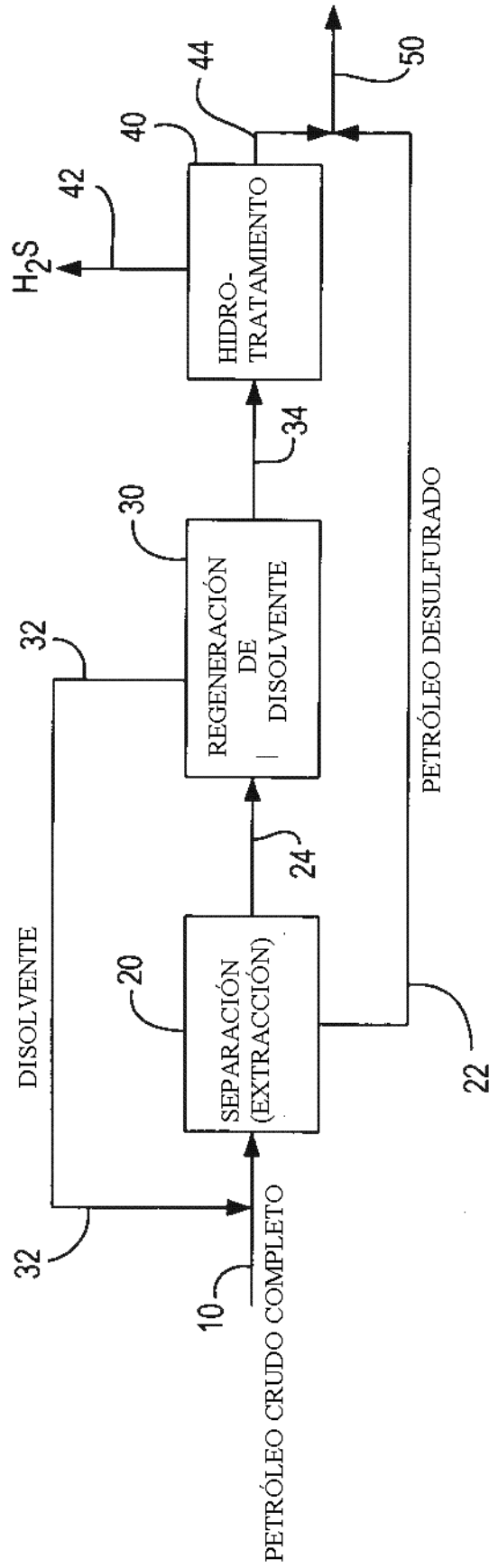


FIG. 1

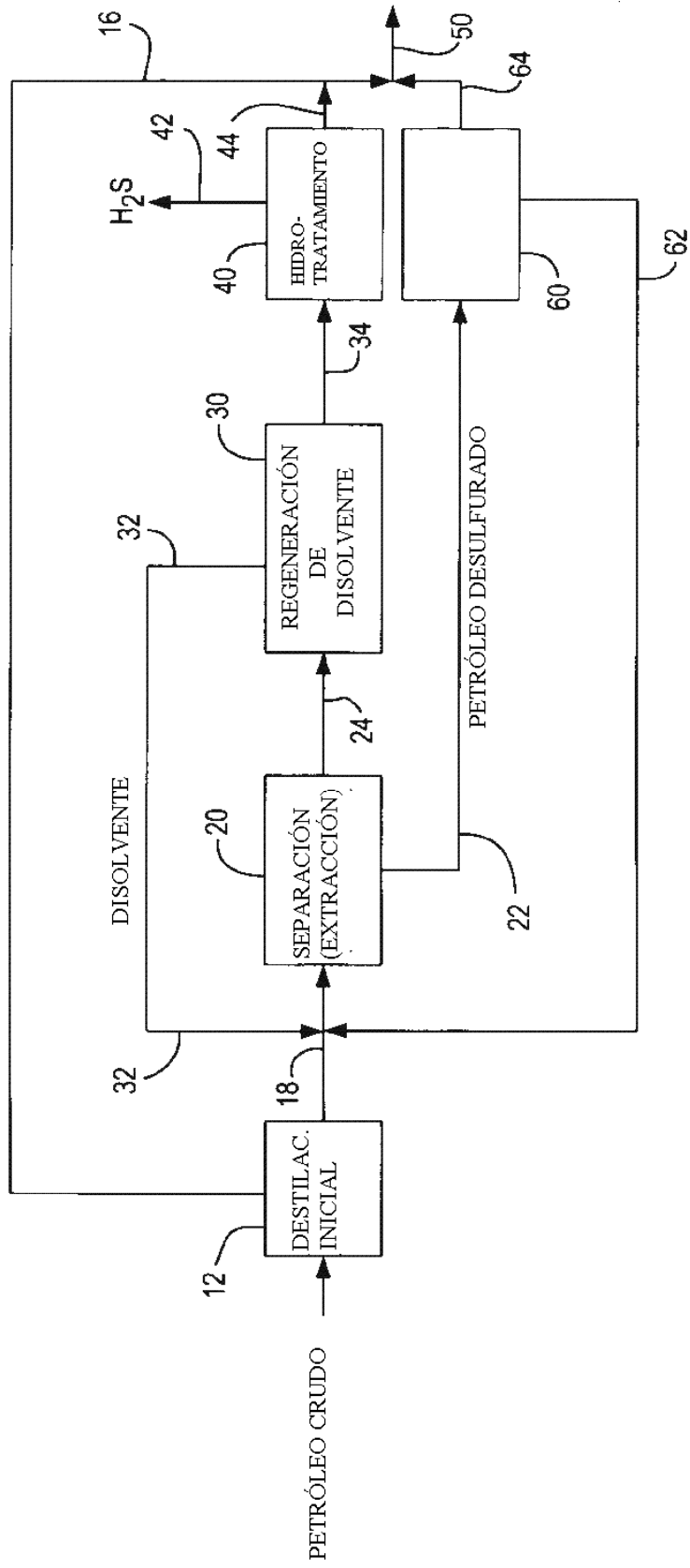


FIG. 2