

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 507**

51 Int. Cl.:

C10G 45/00 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

C10G 65/16 (2006.01)

C10G 67/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2001 PCT/US2001/47318**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2002 WO0236718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2001 E 01992754 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 1349905**

54 Título: **Método para formar una nafta de bajo contenido de azufre, de alto octanaje para mezcla de gasolina**

30 Prioridad:

02.11.2000 US 245281 P
12.10.2001 US 977000

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

30.12.2016

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)**
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US

72 Inventor/es:

STUNTZ, GORDON, FREDERICK;
WELCH, ROBERT, CHARLES, WILLIAM y
HALBERT, THOMAS, RISHER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 595 507 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para formar una nafta de bajo contenido de azufre, de alto octanaje para mezcla de gasolina

5 **Remisión a solicitud relacionada**

Este caso reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos n.º 60/245.281 presentada el 2 de noviembre de 2000.

10 **Campo de la invención**

15 La invención se refiere a un proceso para formar una gasolina de motores de bajo contenido de azufre. El proceso implica separar catalíticamente nafta craqueada en al menos una fracción ligera que hierve por debajo de aproximadamente 73,89°C (165°F) y una fracción pesada que hierve por encima de aproximadamente 73,89°C (165°F). La fracción ligera se trata para retirar el azufre por un método no hidrotratante, y la fracción pesada se hidrotrata para retirar el azufre hasta un nivel de menos de aproximadamente 100 ppm.

Antecedentes de la invención

20 La nafta craqueada catalíticamente ("nafta cat.") que hierve en el intervalo de ebullición de la gasolina es generalmente de alto octanaje resultante de las especies olefínicas contenidas en la misma. La nafta cat. también puede contener impurezas de azufre en cantidad suficiente para garantizar la retirada por hidroprocesamiento, por ejemplo, para cumplir las especificaciones del producto y las regulaciones ambientales.

25 Aunque el hidroprocesamiento es un método común para la retirada del azufre, también provoca la saturación de las especies deseables de olefina que conduce a una pérdida en el octanaje de nafta cat.

30 Algunos procesos convencionales intentan retirar el azufre manteniendo al mismo tiempo el octanaje separando la nafta en al menos una fracción ligera y una fracción pesada. Dichos procesos aprovechan la observación de que las olefinas se concentran en la fracción ligera y el azufre en la fracción pesada. Por consiguiente, la fracción ligera no se hidroprocesa para conservar el contenido de olefina y puede combinarse posteriormente con la fracción pesada hidroprocesada para proporcionar una nafta que tiene menos azufre sin demasiada reducción de octanaje. Desafortunadamente, a menudo hay algo de azufre, tal como azufre de mercaptano y tiofeno, presente en la fracción ligera, de modo que sería deseable una retirada adicional de azufre de la nafta.

35 Al menos un proceso convencional intenta superar esta dificultad tratando la fracción ligera con un catalizador de quelato de metal del grupo del cobalto en un medio alcalino para oxidar los mercaptanos en disulfuros que se separan de la fracción ligera. Aun así, dicho tratamiento no retiraría el tiofeno de la fracción ligera y, por lo tanto, sería deseable una retirada adicional de azufre.

40 En otro proceso convencional, se emplea separación reactiva para proporcionar una fracción ligera relativamente libre de azufre y una fracción pesada que contiene monosulfuros ("monosulfuros convertidos") resultantes de la conversión reactiva. Aunque la fracción ligera entonces contendría menos azufre, el hidroprocesamiento de la fracción pesada debe realizarse a mayor rigurosidad para retirar los monosulfuros convertidos, que conduce a una pérdida indeseable en el octanaje a partir de la saturación de olefina.

50 Otro proceso convencional más pretende restaurar el octanaje en la fracción pesada hidroprocesada craqueando posteriormente la fracción hidroprocesada con un catalizador ácido tal como ZSM-5. Aunque el octanaje puede mejorarse, la cantidad de especies deseables de olefina en la fracción pesada aún estará disminuida. Además, para evitar el envenenamiento del catalizador ácido, el hidroprocesamiento generalmente se realiza a alta rigurosidad para retirar las impurezas de nitrógeno, lo que conduce a una saturación incluso mayor de olefina.

El documento US 6.007.704 describe un proceso para la producción de gasolina de craqueo catalítico.

55 El documento US 4.062.762 describe un proceso para desulfurar y mezclar nafta.

El documento US 4.990.242 describe un proceso potenciado para retirar el contenido de azufre de los combustibles.

60 El documento US 5.985.136 describe un proceso de dos fases de hidrodesulfuración.

Existe, por lo tanto, una necesidad de un proceso para formar una nafta de bajo contenido de azufre para mezcla de gasolina a partir de una nafta cat. sin saturación indeseable de olefina.

65 **Sumario de la invención**

De acuerdo con la invención, se proporciona un método, un producto y un hidrocarburo, como se define en

cualquiera de las reivindicaciones adjuntas.

En una realización, la invención se refiere a un método para formar una nafta de bajo contenido de azufre, de alto octanaje adecuada para mezcla de gasolina, comprendiendo el proceso:

- 5 (a) separar una nafta craqueada catalíticamente en al menos una fracción ligera y una fracción pesada;
 (b) tratar la fracción ligera para retirar el azufre a una presión parcial de hidrógeno de menos de aproximadamente 344,64 kPa (50 psig) de H₂ para formar una fracción ligera tratada que tiene un contenido de azufre de menos de aproximadamente 150 ppm; y después
 10 (c) tratar la fracción pesada en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidroprocesamiento en condiciones de conversión catalítica para formar una fracción pesada tratada que tiene un contenido de azufre de menos de aproximadamente 150 ppm, basado en el peso de la fracción pesada, y donde la fracción pesada tratada tiene al menos un 10% de la olefina C₆+ en la fracción pesada.

15 **Breve descripción de la figura**

La figura ilustra el contenido y distribución de olefina para naftas representativas producidas de acuerdo con una realización del proceso de la invención y de acuerdo con procesos convencionales. La abscisa es el % en peso de olefinas totales presente en la nafta cat. desulfurada, basado en el peso total de la nafta cat. desulfurada. La ordenada es la fracción (representada como porcentaje) de las olefinas totales que tienen una cantidad de carbonos de al menos 5 que son olefinas C₅ y C₆.

Descripción detallada de la invención

- 25 La invención se basa, en parte, en el descubrimiento de que puede proporcionarse una nafta cat. de bajo contenido de azufre de alto octanaje regulando el punto de corte en una separación de nafta cat. para proporcionar una fracción ligera que contiene azufre de mercaptano y una fracción pesada que contiene azufre de tiofeno. La fracción ligera después se procesa usando no más de 344,64 kPa (50 psig) de presión parcial de hidrógeno para retirar el azufre de mercaptano y otro azufre hasta un nivel de menos de aproximadamente 150 ppm. La fracción pesada se
 30 hidroprocesa para retirar el azufre de tiofeno y otro azufre hasta un nivel de menos de aproximadamente 150 ppm, pero el hidroprocesamiento se regula para proporcionar la retención de una cantidad sustancial de olefinas C₅, C₆, y mayor peso molecular para mejorar la pérdida de octanaje. Las fracciones ligera y pesada desulfuradas pueden usarse en solitario y en combinación con mezcla prima para gasolina de bajo contenido de azufre de alto octanaje.
- 35 Se emplean suministros de nafta cat. que tienen un intervalo de ebullición de aproximadamente 18,33°C (65°F) a aproximadamente 221,11°C (430°F). La nafta puede ser cualquier corriente que hierva predominantemente en el intervalo de ebullición de nafta y que contiene olefinas, por ejemplo, una nafta craqueada térmicamente o una craqueada catalíticamente. Dichas corrientes pueden obtenerse de cualquier fuente apropiada, por ejemplo, pueden obtenerse, por ejemplo, del craqueo catalítico de fluidos ("FCC") de gasóleos y residuos de la coquificación retardada o de fluidos de residuos, y del craqueo de corrientes y procesos relacionados. Las corrientes de nafta usadas pueden obtenerse del craqueo catalítico de fluidos de gasóleos y residuos. Dicha nafta típicamente contiene especies de hidrocarburo tales como parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Dicha nafta también puede contener y generalmente contiene especies de heteroátomos, por ejemplo, azufre y nitrógeno. Las especies de heteroátomos incluyen, por ejemplo, mercaptanos y tiofenos. De forma indeseable, pueden estar presentes cantidades
 45 significativas de dichas especies de heteroátomos. La nafta cat. FCC típicamente contiene del 20 al 40% en peso de olefinas, basado en el peso de la nafta cat. De estas olefinas, las olefinas C₅ están típicamente presentes como un 20% a aproximadamente un 30% de la cantidad total de olefinas, y el contenido combinado de olefina C₅ y C₆ es típicamente de aproximadamente el 45% a aproximadamente el 65% de las olefinas C₅+ totales presentes.
- 50 El suministro de nafta cat. puede separarse por métodos tales como reparto y fraccionamiento para proporcionar al menos una fracción ligera de nafta cat. y una fracción pesada de nafta cat. El punto de corte de separación entre la fracción ligera y pesada se regula de modo que esté presente una cantidad sustancial del mercaptano y las olefinas que tienen menos de seis carbonos ("C₆⁻") en la fracción ligera y esté presente una cantidad sustancial del tiofeno y las olefinas que tienen 6 o más carbonos ("C₆⁺") en la fracción pesada. Por consiguiente, el punto de corte se regula de modo que la fracción ligera hierva en el intervalo de aproximadamente 18,33°C (65°F) a aproximadamente 73,89°C (165°F), preferiblemente de aproximadamente 18,33°C (65°F) a aproximadamente 65,56°C (150°F), y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 18,33°C (65°F) a aproximadamente 46,11°C (115°F). Por tanto, la fracción pesada puede tener un punto de ebullición en el intervalo de aproximadamente 73,89°C (165°F) a aproximadamente 221,11°C (430°F), preferiblemente de 65,56°C (150°F) a aproximadamente 221,11°C (430°F), y más preferiblemente de aproximadamente 46,11°C (115°F) a aproximadamente 221,11°C (430°F). Los expertos en la materia son conscientes de que las separaciones de hidrocarburos son imperfectas y, por consiguiente, puede aparecer algún solapamiento en los puntos de ebullición de las fracciones ligera y pesada cerca del punto de corte. Aun así, la fracción ligera típicamente contendrá más del 50% de las olefinas C₅ contenidas en el suministro de nafta cat. La fracción pesada típicamente contendrá más del 50% de la olefina C₆ contenida en el suministro de nafta cat.
 65 Para una nafta cat. FCC, de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 40% en peso del peso total de la nafta cat. está en la fracción ligera y de aproximadamente el 90% a aproximadamente el 60% en peso del peso

total de la nafta cat. está en la fracción pesada.

La fracción ligera se procesa para retirar el azufre conservando al mismo tiempo el contenido de olefina para mantener el octanaje. Por consiguiente, la fracción ligera se desulfura mediante un proceso no hidrotratante (es decir, un proceso que emplea no más de 344,64 kPa (50 psig) de presión parcial de hidrógeno) para retirar las especies de azufre tales como mercaptano. Preferiblemente, la fracción ligera desulfurada tiene un contenido de azufre de menos de aproximadamente 100 ppm, más preferiblemente menos de 75 ppm, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppm, basado en el peso de la fracción ligera. Una parte sustancial de las olefinas en la fracción ligera (principalmente olefinas C₅, pero generalmente también algunas olefinas C₆) puede conservarse durante la retirada de azufre. En una realización, más del 75% de las olefinas C₅ se retienen después de la retirada de azufre, preferiblemente más del 90%, basado en el peso total de las olefinas C₅ en la fracción ligera. MEROX™ y EXTRACTIVE MEROX™, Universal Oil Products, Des Plaines, Illinois, son procesos adecuados para retirar el azufre conservando al mismo tiempo el contenido de olefina, ya que son procesos de absorción de azufre expuestos, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 5.843.300. Debe apreciarse que dichos procesos son representativos, y que puede emplearse cualquier proceso no hidrotratante capaz de retirar el azufre hasta un nivel inferior a 150 ppm.

La fracción pesada se hidrodesulfura, por ejemplo, mediante hidroprocesamiento catalítico, con una presión parcial de hidrógeno mayor de 344,64 kPa (50 psig) para retirar las especies que contienen azufre tales como tiofeno. La fracción pesada desulfurada típicamente tiene un contenido de azufre de menos de aproximadamente 100 ppm, más preferiblemente menos de aproximadamente 75 ppm, y aún más preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppm. En una realización, el hidroprocesamiento se realiza en condiciones selectivas de hidroprocesamiento para retirar las especies que contienen azufre minimizando al mismo tiempo la saturación de olefina. En entornos reguladores donde está limitado el contenido de olefina de gasolina de motores, existe un incentivo por conservar la cantidad de esas olefinas que hacen la mayor contribución al octanaje. Por consiguiente, para los valores MON y RON más altos, la cantidad de olefina C₅ y C₆ debe conservarse en la fracción pesada durante el hidroprocesamiento por, por ejemplo, hidroprocesamiento selectivo.

El término "hidroprocesamiento" se usa ampliamente en este documento e incluye procesos tales como hidrorrefinado, hidrotratamiento e hidrocrackeo. Como saben los expertos en la materia, el grado de hidroprocesamiento puede controlarse a través de la selección apropiada de catalizador, así como optimizando las condiciones de funcionamiento. El hidroprocesamiento puede realizarse en condiciones, expuestas en detalle a continuación, que no provocan la conversión de una parte sustancial de las olefinas en parafinas, pero que provocan la retirada de especies inconvenientes incluyendo especies no de hidrocarbilo que pueden contener azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y ciertos metales. Dichas condiciones se mencionan en este documento como condiciones "de hidroprocesamiento selectivo".

Por consiguiente, la reacción selectiva de hidroprocesamiento puede realizarse en una o más fases a una temperatura que varía de aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C, más preferiblemente de aproximadamente 250°C a aproximadamente 375°C. La presión de la reacción preferiblemente varía de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 psig, más preferiblemente de aproximadamente 344,64 a aproximadamente 2.067,86 kPa (50-300 psig). La velocidad espacial por hora preferiblemente varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 V/V/h, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 V/V/h, donde V/V/h se define como el volumen de aceite por hora por volumen de catalizador. El gas que contiene hidrógeno puede añadirse para establecer una tasa de carga de hidrógeno que varía de aproximadamente 14.158,40 a aproximadamente 141.584,20 l por barril (500-5000 pies cúbicos normales (SCF)/B), más preferiblemente de aproximadamente 28.316,80 a aproximadamente 84.950,54 l/B (1000-3000 SCF/B). Cuando se usa más de una fase, el azufre, típicamente en forma de H₂S, puede retirarse del proceso entre fases sucesivas. Las fases sucesivas pueden hacerse funcionar en condiciones similares de hidroprocesamiento. Se cree que la inferior concentración de azufre en fases corriente abajo provoca una reversión disminuida de mercaptano en presencia de olefinas que se retienen selectivamente en las fases selectivas de hidroprocesamiento corriente arriba.

Las condiciones selectivas de hidroprocesamiento pueden mantenerse mediante el uso de cualquiera de varios tipos de reactores de hidroprocesamiento. Los reactores de lecho de aspersion son los más habitualmente empleados en las aplicaciones de refinado de petróleo con flujo descendente en equicorriente de fases líquidas y gaseosas sobre un lecho fijo de partículas de catalizador. Puede ser ventajoso utilizar tecnologías alternativas de reactor. Pueden emplearse reactores de flujo en contracorriente, en que la fase líquida pasa descendente a través de un lecho fijo de catalizador contra el gas de tratamiento de movimiento ascendente, para obtener mayores tasas de reacción y para aliviar las limitaciones del equilibrio de la hidrogenación de aromáticos inherentes en los reactores de lecho de aspersion de flujo en equicorriente. Pueden emplearse reactores de lecho móvil para aumentar la tolerancia por metales y particulados en la corriente de suministro del hidroprocesador. Los tipos de reactor de lecho móvil generalmente incluyen reactores donde un lecho cautivo de partículas de catalizador se pone en contacto por el líquido de flujo ascendente y el gas de tratamiento. El lecho de catalizador puede expandirse ligeramente por el flujo ascendente o expandirse sustancialmente o fluidificarse aumentando el caudal, por ejemplo, mediante recirculación de líquido (lecho expandido o lecho ebullente), el uso de partículas de catalizador de tamaño más pequeño que se fluidifican más fácilmente (lecho en suspensión), o ambos. En cualquier caso, el catalizador puede retirarse de un

reactor de lecho móvil durante la operación en marcha, posibilitando la aplicación económica cuando niveles altos de metales en el suministro conducirían, de lo contrario, a cortas longitudes de ejecución en los diseños alternativos de lecho fijo. Además, los reactores de lecho expandido o en suspensión con fases líquidas y gaseosas de flujo ascendente posibilitarían el funcionamiento económico con materias básicas que contienen niveles significativos de sólidos particulados, permitiendo largas longitudes de ejecución sin riesgo de interrupción debido a contaminación. También pueden aplicarse reactores de lecho móvil que utilizan líquido y gas de flujo descendente, ya que posibilitarían el remplazo de catalizador en marcha.

En una realización, el catalizador de hidroprocesamiento contiene al menos un metal del Grupo VIII y un metal del Grupo VI sobre un soporte refractario inorgánico, que es preferiblemente alúmina o alúmina-sílice. Los compuestos del Grupo VIII y Grupo VI son bien conocidos para los expertos en la materia y están bien definidos en la Tabla Periódica de los Elementos. Por ejemplo, estos compuestos se enumeran en la Tabla Periódica encontrada en la última página de *Advanced Inorganic Chemistry*, 2ª Edición 1966, Interscience Publishers, de Cotton y Wilkinson. El metal del Grupo VIII está preferiblemente presente en una cantidad que varía del 0,5 al 20% en peso, preferiblemente del 1 al 12% en peso. Los metales preferidos del Grupo VIII incluyen Co, Ni, y Fe, siendo Co y Ni lo más preferidos. El metal preferido del Grupo VI es Mo que está presente en una cantidad que varía del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 1,5 al 40% en peso, y más preferiblemente del 2 al 30% en peso.

Cuando se emplea hidroprocesamiento selectivo y, especialmente, cuando se emplea hidrodesulfuración selectiva ("HDS selectiva"), un catalizador representativo de hidroprocesamiento puede contener del 1 al 10% en peso de MoO_3 y del 0,1 al 5% en peso de CoO sobre soporte de alúmina, sílice-alúmina u otros materiales convencionales de soporte. Generalmente, el área superficial del soporte puede variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m^2/g . El catalizador puede contener pequeñas cantidades de hierro y SO_4 . El área superficial total del catalizador puede variar de aproximadamente 150 a aproximadamente 350 m^2/g , mientras el volumen de poro puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 cm^3/g , medido por intrusión de mercurio. Cuando los metales se impregnan en o sobre el soporte, la impregnación debe realizarse para proporcionar una composición final de catalizador que tenga valores de quimisorción de oxígeno expuestos en el intervalo de la Tabla 1. El catalizador también puede contener de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 10% en peso de fósforo que puede añadirse en cualquier momento durante la preparación de catalizador.

En el proceso selectivo de hidrotratamiento, el catalizador puede cargarse en el reactor de hidrotratamiento en forma oxidada y sulfurarse por métodos convencionales antes del tratamiento de la nafta craqueada.

Tabla 1
Dispersión de metales por el ensayo de quimisorción de oxígeno*

	μmol de oxígeno/gramo de MoO_3	
	Mínimo	Máximo
Intervalo amplio	800	2800
Preferido	1000	2200
El más preferido	1200	2000

*Quimisorción de oxígeno medida sobre catalizadores sulfurados

En una realización, el catalizador selectivo de hidroprocesamiento puede contener de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 5% en peso de elementos del Grupo IA, especialmente potasio, para potenciación de la actividad, la selectividad o una combinación de actividad y selectividad. Los elementos pueden añadirse en cualquier momento durante la preparación del catalizador.

El catalizador selectivo de hidroprocesamiento, cuando se usa de acuerdo con las condiciones selectivas de hidroprocesamiento expuestas en este documento, proporciona alta actividad y también selectividad para el hidroprocesamiento selectivo de nafta. La alta selectividad del catalizador proporciona hidrogenación reducida de olefina a un nivel dado de retirada de azufre en comparación con catalizadores convencionales de hidroprocesamiento. La reducción de hidrogenación de olefina conduce a un consumo reducido de hidrógeno y disminuye sustancialmente las pérdidas de octanaje en la fracción pesada hidrotratada.

Todos los porcentajes ponderales de metales y óxido de metal dados son sobre soporte. La expresión "sobre soporte" significa que los porcentajes se basan en el peso del soporte. Por ejemplo, si un soporte pesa 100 g, entonces el 20% en peso del metal del Grupo VIII significa que 20 g del metal del Grupo VIII están sobre el soporte.

Puede usarse cualquier material de soporte de óxido inorgánico adecuado para el catalizador de hidroprocesamiento de la presente invención, incluyendo el catalizador selectivo de hidroprocesamiento. La alúmina y la sílice-alúmina, incluyendo aluminio-silicato cristalino tal como zeolita, son soportes representativos. Se emplea alúmina en una realización. El contenido de sílice del soporte de sílice-alúmina puede ser de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 19% en peso. También pueden usarse otros compuestos inorgánicos refractarios, cuyos ejemplos no limitantes incluyen zirconia, titania, magnesia y similares. La

alúmina puede ser cualquiera de las alúminas usadas convencionalmente para catalizadores de hidroprocesamiento. Dichas alúminas son, generalmente, alúmina amorfa porosa que tiene un tamaño de poro promedio de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 Å, preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 150 Å, y un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 450 m²/g.

En una realización, la fracción pesada hidroprocesada tiene un punto de ebullición en el intervalo de aproximadamente 46,11°C (115°F) a aproximadamente 221,11°C (430°F) y retiene al menos aproximadamente el 45%, y más preferiblemente al menos aproximadamente el 75% de las olefinas presente en la fracción pesada antes del hidroprocesamiento. Aún más preferiblemente, de al menos aproximadamente el 50% a aproximadamente el 90% de las olefinas presentes en la fracción pesada se conservan durante el hidroprocesamiento y están presentes en la fracción pesada hidroprocesada.

Está dentro del alcance de la invención procesar adicionalmente la fracción pesada hidroprocesada por, por ejemplo, absorción de azufre y reformado catalítico.

En una realización, todo o parte de las fracciones ligeras y pesadas desulfuradas puede combinarse o, como alternativa, seleccionarse independientemente para mezcla para formar una gasolina de motores. En una realización donde las fracciones ligeras y pesadas del proceso se combinan para formar un producto, preferiblemente no más de aproximadamente el 20% de las olefinas totales en ese producto serían más pesadas de olefinas C₅ y C₆, basándose en la cantidad total de olefinas en ese producto. Preferiblemente, al menos aproximadamente el 10% de las olefinas C₅+ de la fracción pesada hidroprocesada son olefinas C₅ y C₆, y aún más preferiblemente de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 70% de las olefinas C₅+ de la fracción pesada hidroprocesada son olefinas C₅ y C₆. La mezcla de gasolina de motores es conocida para los expertos en la materia. Los hidrocarburos representativos que pueden mezclarse con la fracción ligera desulfurada, la fracción pesada desulfurada o alguna combinación de las mismas incluyen alquilato, butanos, reformato, nafta virgen ligera e isomerato.

Un producto que puede formarse a partir del proceso de la invención comprende al menos una parte de la fracción ligera desulfurada y al menos una parte de la fracción pesada desulfurada.

Otro producto que puede formarse en el proceso de la invención es una nafta que puede usarse para mezcla de gasolina de motores que comprende de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 50% en peso de una combinación de la fracción ligera desulfurada y la fracción pesada desulfurada, basado en el peso de la nafta. Preferiblemente, la fracción ligera desulfurada está presente en una cantidad que varía de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 30% en peso, basada en el peso de las fracciones combinadas, siendo el equilibrio del producto ligero y pesado combinado la fracción pesada desulfurada. Preferiblemente, para esta nafta, el porcentaje de olefinas C₅ y C₆ en las fracciones combinadas varía de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 8% en peso y de aproximadamente el 3% en peso a aproximadamente el 9% en peso respectivamente, basado en el peso de las fracciones combinadas. El equilibrio de la nafta puede contener de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 70% en peso de otras mezclas primas de gasolina de motores (incluyendo mezclas primas convencionales tales como nafta virgen ligera, reformato, isomerato, alquilato y butanos) que juntas contendrían, en general, no más de aproximadamente 50 ppm de azufre y aproximadamente el 5% en peso de olefinas, basado en el peso de la nafta. El producto resultante de nafta comprendería, por lo tanto, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15% en peso de olefinas totales donde más del 25%, preferiblemente más del 35%, y más preferiblemente más del 40% del peso total de las olefinas en la nafta son olefinas C₅ y donde más del 50%, preferiblemente más del 60%, y más preferiblemente más del 70% del peso total de las olefinas en la nafta son olefinas C₅ más C₆.

El contenido de azufre de la nafta es preferiblemente de menos de 50 ppm y más preferiblemente de menos de 30 ppm, basado en el peso de la nafta.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se obtuvieron seis muestras de nafta FCC (Ejemplos 1-6) que tenían intervalos nominales de ebullición de 18,33-221,11°C (65-430°F) de unidades convencionales de craqueo catalítico. Se midió el contenido de olefina, el contenido de azufre y la cantidad de olefinas que tienen cinco (olefinas C₅) y seis (olefinas C₆) átomos de carbono y se proporcionan en la siguiente tabla. También se proporciona el porcentaje de olefinas totales que son olefinas C₅ y el porcentaje que son olefinas C₅ más C₆.

Tabla 2

Número de muestra	A	B	C	D	E	F
18,33-221,11°C (65-430°F)						
Porcentaje de nafta cat. completa	100%	100%	100%	100%	100%	100%
% en peso de olefinas totales	28,5	25,4	33,6	30,5	21,5	21,9
% en peso de olefinas C ₅	6,3	6,2	8,4	6,2	5,9	6,4

ES 2 595 507 T3

% en peso de olefinas C6	8,6	7,5	9,9	8,8	6,8	7,2
% de olefinas que son olefinas C5	22,2%	24,3%	24,9%	20,1%	27,5%	29,4%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	52,4%	53,8%	54,5%	48,8%	59,1%	62,3%
Azufre, ppm	860	540	1070	1300	220	1180

Las muestras A-F se separaron cada una por destilación en tres fracciones que tenían intervalos nominales de ebullición de 18,33-46,11°C (65-115°F), 46,11-185 (115-365°F), y 185-221,11°C (365-430°F). Estas fracciones se analizaron del mismo modo que anteriormente. Los resultados se proporcionan en la siguiente Tabla 3.

5

Tabla 3

Número de muestra	G	H	I	J	K	L
<u>18.33-46,11°C (65-115°F)</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	8,8	11,4	11,6	6,9	12,9	9,4
% en peso de olefinas totales	61,9	52,7	65,8	67,2	41,3	58,5
% en peso de olefinas C5	58,9	49,8	61,1	62,8	37,7	54,7
% en peso de olefinas C6	1,4	0,9	2,9	3,4	0,6	1,1
% de olefinas que son olefinas C5	95,2%	94,6%	92,9%	93,5%	91,3%	93,5%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	97,5%	96,3%	97,2%	98,6%	92,9%	95,4%
Azufre, ppm	30	70	70	40	50	110
Número de muestra	M	N	O	P	Q	R
<u>ICN 46.11-185°C (115-365°F)</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	74,3	74,0	72,0	75,7	71,9	72,1
% en peso de olefinas totales	30,3	25,6	32,8	34,4	22,2	21,1
% en peso de olefinas C5	1,4	0,7	0,7	2,7	1,4	1,3
% en peso de olefinas C6	11,0	9,5	12,7	11,5	9,2	9,6
% de olefinas que son olefinas C5	4,6%	2,7%	2,2%	7,9%	6,2%	6,3%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	40,8%	40,0%	41,0%	41,4%	47,5%	51,7%
Azufre, ppm	536	406	790	958	91	450
Número de muestra	S	T	U	V	W	X
<u>HCN 185-221,11°C (365-430°F)</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	1,5	1,3	1,2	2,0	0,4	0,6
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% de olefinas que son olefinas C5	0,0%	1,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	0,5%	1,9%	0,6%	0,7%	0,0%	0,0%
Azufre, ppm	2277	1404	2555	2684	921	4202

Las muestras A-F también se separaron cada una por destilación en fracciones que tenían intervalos nominales de ebullición de 18,33-73,89°C (65-165°F) y 73,98-185°C (165-365°F). Estas fracciones se analizaron del mismo modo que anteriormente. Debe apreciarse que el punto de corte ICN/HCN es el mismo aquí que en la Tabla 3. Por brevedad, no se repiten los datos HCN. Los resultados se proporcionan en la siguiente Tabla 4.

10

Tabla 4

Número de muestra	Y	Z	AA	AB	AC	AD
<u>18.33-73,89°C (65-165°F)</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	23,8	26,1	25,7	21,0	30,9	23,3
% en peso de olefinas totales	55,5	47,7	61,8	63,6	38,9	52,6
% en peso de olefinas C5	26,0	23,7	29,6	30,0	19,0	26,0
% en peso de olefinas C6	27,8	22,4	30,6	30,3	18,0	24,6
% de olefinas que son olefinas C5	46,9%	49,8%	47,9%	47,3%	48,8%	49,5%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	97,1%	96,7%	97,5%	95,0%	95,1%	96,2%
Azufre, ppm	106	104	147	175	44	170
Número de muestra	AE	AF	AG	AH	AI	AJ
<u>ICN 73.86-185°C (165-365°F)</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	59,3	59,4	57,9	61,6	54,0	58,2
% en peso de olefinas totales	24,9	21,1	26,5	28,1	17,2	14,5
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	2,8	2,3	2,8	4,2	2,1	2,2
% de olefinas que son olefinas C5	0,0%	0,0%	0,0%	0,3%	0,0%	0,0%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	11,3%	10,7%	10,6%	15,4%	12,2%	15,3%
Azufre, ppm	633	474	931	1122	108	508

Ejemplo comparativo 2

La tecnología convencional de hidrodesulfuración de nafta típicamente produce altos niveles de saturación de olefina. Para ilustrar esto, se asumió (basándose en un modelo del proceso) que el 90% de saturación de olefina sucedería a altos niveles de HDS requeridos para reducir el contenido de azufre de las naftas A-F de 18,33-221,11°C (65-430°F) hasta 30 ppm de S. El contenido total de olefinas y el porcentaje de olefinas totales que son olefinas C₅ y el porcentaje que son olefinas C₅ más C₆ después de esta etapa de HDS se proporcionan en la siguiente Tabla 5 como las muestras 2-A a 2-F. Debe apreciarse que, de acuerdo con el modelo del proceso, la saturación de olefina es independiente del peso molecular de la olefina. Como se usa en este documento, el porcentaje de olefinas de un peso molecular particular (por ejemplo, porcentaje de olefina C₅) se calcula dividiendo el porcentaje ponderal de olefina de ese peso molecular por el porcentaje ponderal total de olefinas.

Tabla 5

<u>18,33-221,11°C (65-430°F) tratada por hidrotratamiento convencional</u>	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F
Porcentaje de nafta cat. completa	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	96,5%	94,4%	97,2%	97,7%	86,4%	97,5%
% de saturación de olefina	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%
% en peso de olefinas totales	2,8	2,5	3,4	3,1	2,1	2,2
% en peso de olefinas C ₅	0,6	0,6	0,8	0,6	0,6	0,6
% en peso de olefinas C ₆	0,9	0,8	1,0	0,9	0,7	0,7
% de olefinas que son olefinas C ₅	22,2%	24,3%	24,9%	20,1%	27,5%	29,4%
% de olefinas que son olefinas C ₅ + C ₆	30,1%	29,5%	29,6%	28,7%	31,6%	32,8%

Ejemplo comparativo 3

Otro proceso de desulfuración de nafta FCC trata la corriente de nafta cat. ligera usando tecnología de extracción cáustica disponible en el mercado e hidrotrata las corrientes de nafta FCC intermedia y pesada. La extracción cáustica retira aproximadamente el 90% del azufre y conserva el 100% de las olefinas presentes. En una simulación que ilustra dicho proceso, se retiró el 90% del azufre reteniendo al mismo tiempo el 100% de las olefinas en las corrientes de 18,33-46,11°C (65-115°F) del Ejemplo 1 (G-L). En la simulación, las corrientes ICN y HCN del Ejemplo 1 (M-R y S-X, respectivamente) experimentaron hidrotratamiento rigurosos para reducir el contenido de azufre hasta 30 y 10 ppm de S, respectivamente, con saturación completa de las olefinas en parafinas. Una mezcla simulada de estas corrientes proporcionó las muestras 3-A a 3-F en la siguiente Tabla 6.

Tabla 6

<u>18,33-46,11°C (65-115°F) tratada por extracción cáustica</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	8,8	11,4	11,6	6,9	12,9	9,4
% en peso de olefinas totales	61,9	52,7	65,8	67,2	41,3	58,5
% en peso de olefinas C ₅	58,9	49,8	61,1	62,8	37,7	54,7
% en peso de olefinas C ₆	1,4	0,9	2,9	3,4	0,6	1,1
Azufre, ppm	3	7	7	4	5	11
<u>ICN 46,11-185°C (115-365°F) tratada por hidrotratamiento</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	74,3	74,0	72,0	75,7	71,9	72,1
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	94,4%	92,6%	96,2%	96,9%	67,0%	93,3%
% de saturación de olefina	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<u>HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por hidrotratamiento</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C ₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C ₆	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10
<u>Productos mezclados de nafta cat.</u>						
% en peso de olefinas totales	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F
% en peso de olefinas C ₅	5,4	6,0	7,6	4,6	5,3	5,5
% en peso de olefinas C ₅	5,2	5,7	7,1	4,3	4,9	5,1

% en peso de olefinas C6	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1
Azufre, ppm	24,3	24,5	24,1	24,7	23,7	24,5
% de olefinas que son olefinas C5	95,2%	94,6%	92,9%	93,5%	91,3%	93,5%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	97,5%	96,3%	97,2%	98,6%	92,9%	95,4%

Ejemplo comparativo 4

5 Otro proceso más de desulfuración de nafta FCC trata la corriente de nafta cat. ligera usando tecnología de extracción cáustica disponible en el mercado, hidrotorta la ICN a condiciones suaves con un catalizador convencional e hidrotorta la HCN a condiciones relativamente rigurosas, es decir, condiciones que provocan desulfuración, pero también saturación significativa de olefina. En una simulación que ilustra dicho proceso, se retiró el 90% del azufre reteniendo al mismo tiempo el 100% de las olefinas en las corrientes de 18,33-46,11°C (65-115°F) del Ejemplo 1 (G-L). En la simulación, las corrientes ICN del Ejemplo 1 (M-R) experimentaron hidrotortamiento suave con un catalizador convencional para reducir el contenido de azufre hasta 30 ppm de S con un 80% de saturación de olefina y las corrientes HCN del Ejemplo 1 (S-X) se hidrotortaron de forma rigurosa hasta 10 ppm de S con un 100% de saturación de las olefinas. Una mezcla simulada de las corrientes proporcionó las muestras 4-A a 4-F de la siguiente Tabla 7.

15 **Tabla 7**

18,33-46,11°C (65-115°F) tratada por extracción cáustica

Porcentaje de nafta cat. completa	8,8	11,4	11,6	6,9	12,9	9,4
% en peso de olefinas totales	61,9	52,7	65,8	67,2	41,3	58,5
% en peso de olefinas C5	58,9	49,8	61,1	62,8	37,7	54,7
% en peso de olefinas C6	1,4	0,9	2,9	3,4	0,6	1,1
Azufre, ppm	3	7	7	4	5	11

ICN 46,11-185°C (115-365°F) tratada por hidrotortamiento suave

Porcentaje de nafta cat. completa	74,3	74,0	72,0	75,7	71,9	72,1
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	94,4%	92,6%	96,2%	96,9%	67,0%	93,3%
% de saturación de olefina	80,0%	80,0%	80,0%	80,0%	80,0%	80,0%
% en peso de olefinas totales	6,1	5,1	6,6	6,9	4,4	4,2
% en peso de olefinas C5	0,3	0,1	0,1	0,5	0,3	0,3
% en peso de olefinas C6	2,2	1,9	2,5	2,3	1,8	1,9

HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por hidrotortamiento riguroso

Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10

Productos mezclados de nafta cat.

	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F
% en peso de olefinas totales	9,9	9,8	12,4	9,8	8,5	8,5
% en peso de olefinas C5	5,4	5,8	7,2	4,7	5,1	5,3
% en peso de olefinas C6	1,8	1,5	2,2	2,0	1,4	1,5
Azufre, ppm	24,3	24,5	24,1	24,7	23,7	24,5
% de olefinas que son olefinas C5	54,1%	59,1%	58,2%	48,1%	59,5%	62,3%
% de olefinas que son olefinas C5+C6	71,8%	74,5%	75,8%	68,2%	75,9%	79,8%

Ejemplo comparativo 5

20 Con fraccionamiento eficaz, el punto final de la LCN puede aumentarse hasta 73,89°C (165°F). La siguiente simulación ilustra un proceso que emplea un mayor punto de corte entre la LCN e ICN y una retirada de azufre del 90% con un 100% de retención de las olefinas en las corrientes de 18,33-73,89°C (65-165°F) del Ejemplo 1 (Y-AD). De acuerdo con la simulación, las corrientes ICN del Ejemplo 1 (AE-AJ) se hidrotortaron de forma suave con un catalizador convencional para reducir el contenido de azufre hasta 30 ppm de S con un 90% de saturación de olefina y las corrientes HCN del Ejemplo 1 (S-X) se hidrotortaron de forma rigurosa hasta 10 ppm de S con un 100% de saturación de las olefinas. Una mezcla simulada de las corrientes proporcionó las muestras 5-A a 5-F en la siguiente Tabla 8.

25 **Tabla 8**

18,33-73,89°C (65-165°F) tratada por extracción cáustica

Porcentaje de nafta cat. completa	23,8	26,1	25,7	21,0	30,9	23,3
-----------------------------------	------	------	------	------	------	------

ES 2 595 507 T3

% en peso de olefinas totales	55,5	47,7	61,8	63,6	38,9	52,6
% en peso de olefinas C5	26,0	23,7	29,6	30,0	19,0	26,0
% en peso de olefinas C6	27,8	22,4	30,6	30,3	18,0	24,6
Azufre, ppm	11	10	15	17	4	17

ICN 73,86-185°C (165-365°F) tratada por hidrot ratamiento suave

Porcentaje de nafta cat. completa	59,3	59,4	57,9	61,6	54,0	58,2
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	95,3%	93,7%	96,8%	97,3%	72,1%	94,1%
% de saturación de olefina	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%	90,0%
% en peso de olefinas totales	2,5	2,1	2,7	2,8	1,7	1,4
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2

HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por hidrot ratamiento riguroso

Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10

Productos mezclados de nafta cat.

	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F
% en peso de olefinas totales	14,7	13,7	17,4	15,1	12,9	13,1
% en peso de olefinas C5	6,2	6,2	7,6	6,3	5,9	6,1
% en peso de olefinas C6	6,8	6,0	8,0	6,6	5,7	5,9
Azufre, ppm	22,0	22,0	22,8	23,9	19,1	23,3
% de olefinas que son olefinas C5	42,2%	45,3%	43,7%	41,9%	45,3%	46,3%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	88,5%	88,8%	89,8%	85,8%	89,1%	91,0%

Ejemplo comparativo 6

- 5 Usando un catalizador selectivo y condiciones de HDS que retiran el azufre minimizando al mismo tiempo la saturación de olefina, puede alterarse significativamente el porcentaje de olefinas C₅ y C₅ + C₆. En una simulación de dicho proceso, se retiró el 90% del azufre reteniendo al mismo tiempo el 100% de las olefinas en las corrientes de 18,33-46,11°C (65-115°F) del Ejemplo 1 (G-L). Las corrientes ICN del Ejemplo 1 (M-R) se hidrot rataron selectivamente con un catalizador selectivo para reducir el contenido de azufre hasta 30 ppm de S con un 12-40% de saturación de olefina (basado en las predicciones del modelo de hidrot ratamiento selectivo) y las corrientes HCN del Ejemplo 1 (S-X) se hidrot rataron de forma rigurosa hasta 10 ppm de S con un 100% de saturación de las olefinas. Una mezcla simulada de estas corrientes proporcionó las muestras 6-A a 6-F en la siguiente Tabla 9.
- 10

Tabla 9

18.33-46,11°C (65-115°F) tratada por extracción cáustica

Porcentaje de nafta cat. completa	8,8	11,4	11,6	6,9	12,9	9,4
% en peso de olefinas totales	61,9	52,7	65,8	67,2	41,3	58,5
% en peso de olefinas C5	58,9	49,8	61,1	62,8	37,7	54,7
% en peso de olefinas C6	1,4	0,9	2,9	3,4	0,6	1,1
Azufre, ppm	3	7	7	4	5	11

ICN 46,11-185°C (115-365°F) tratada por hidrot ratamiento selectivo

Porcentaje de nafta cat. completa	74,3	74,0	72,0	75,7	71,9	72,1
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	94,4%	92,6%	96,2%	96,9%	67,0%	93,3%
% de saturación de olefina	28,0%	25%	35%	40%	12%	26%
% en peso de olefinas totales	21,8	19,2	21,3	20,6	19,5	15,6
% en peso de olefinas C5	1,0	0,5	0,5	1,6	1,2	1,0
% en peso de olefinas C6	7,9	7,2	8,3	6,9	8,1	7,1

HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por hidrot ratamiento riguroso

Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10

ES 2 595 507 T3

<u>Productos mezclados de nafta cat.</u>	6-A	6-B	6-C	6-D	6-E	6-F
% en peso de olefinas totales	21,7	20,2	23,0	20,2	19,4	16,7
% en peso de olefinas C5	5,9	6,1	7,4	5,5	5,8	5,8
% en peso de olefinas C6	6,0	5,4	6,3	5,5	5,9	5,2
Azufre, ppm	24,3	24,5	24,1	24,7	23,7	24,5
% de olefinas que son olefinas C5	27,3%	30,0%	32,3%	27,4%	29,6%	34,8%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	55,1%	56,7%	59,7%	54,4%	60,0%	66,0%

Ejemplo comparativo 7

5 Se calculó el efecto de elevar el punto final de LCN de 446,11 a 73,89°C (115 a 165°F) en el Ejemplo 6 para estudiar el efecto de la retirada del 90% del azufre reteniendo al mismo tiempo el 100% de las olefinas en las corrientes de 18,33-73,89°C (65-165°F) del Ejemplo 1 (Y-AA). De acuerdo con la simulación, las corrientes ICN del Ejemplo 1 (AE-AJ) se hidrotrataron selectivamente con un catalizador selectivo para reducir el contenido de azufre hasta 30 ppm de S con un 15-43% de saturación de olefina (basado en las predicciones del modelo de hidroprocesamiento selectivo) y las corrientes HCN del Ejemplo 1 (S-X) se hidrotrataron de forma rigurosa hasta 10 ppm de S con un 100% de saturación de las olefinas. Una mezcla simulada de estas corrientes proporcionó las muestras 7-A a 7-F en la siguiente Tabla 10.

Tabla 10

<u>18,33-73,89°C (65-165°F) tratada por extracción cáustica</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	23,8	26,1	25,7	21,0	30,9	23,3
% en peso de olefinas totales	55,5	47,7	61,8	63,6	38,9	52,6
% en peso de olefinas C5	26,0	23,7	29,6	30,0	19,0	26,0
% en peso de olefinas C6	27,8	22,4	30,6	30,3	18,0	24,6
Azufre, ppm	11	10	15	17	4	17
<u>ICN 73,86-185°C (165-365°F) tratada por hidrotratamiento selectivo</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	59,3	59,4	57,9	61,6	54,0	58,2
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	95,3%	93,7%	96,8%	97,3%	72,1%	94,1%
% de saturación de olefina	32,0%	27%	40%	43%	15%	28%
% en peso de olefinas totales	16,9	15,4	15,9	16,0	14,7	10,4
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	1,9	1,6	1,7	2,4	1,8	1,6
<u>HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por hidrotratamiento riguroso</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10
<u>Productos mezclados de nafta cat.</u>						
% en peso de olefinas totales	23,2	21,5	25,1	23,2	19,9	18,3
% en peso de olefinas C5	6,2	6,2	7,6	6,3	5,9	6,1
% en peso de olefinas C6	7,8	6,8	8,8	7,8	6,5	6,7
Azufre, ppm	22,0	22,0	22,8	23,9	19,1	23,3
% de olefinas que son olefinas C5	26,7%	28,7%	30,3%	27,3%	29,5%	33,1%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	60,1%	60,3%	65,6%	61,1%	62,2%	69,4%

15 Ejemplo comparativo 8

Con HDS selectiva de la corriente ICN, puede reducirse el contenido de azufre total adicionalmente reteniendo aún al mismo tiempo un alto porcentaje de olefinas C₅ + C₆. Para ilustrar este efecto, se empleó una simulación en que se retiró el 90% del azufre reteniendo al mismo tiempo el 100% de las olefinas en las corrientes de 18,33-46,11°C (65-115°F) del Ejemplo 1 (G-L). De acuerdo con la simulación, las corrientes ICN del Ejemplo 1 (M-R) se hidrotrataron selectivamente con un catalizador selectivo para reducir el contenido de azufre hasta 10 ppm de S con un 25-55% de saturación de olefina (basado en las predicciones del modelo de hidroprocesamiento selectivo) y las corrientes HCN del Ejemplo 1 (S-X) se hidrotrataron de forma rigurosa hasta 10 ppm de S con un 100% de saturación de las olefinas. Una mezcla simulada de estas corrientes proporcionó las muestras 8-A a 8-F en la siguiente Tabla 11.

Tabla 11

<u>18,33-46,11°C (65-115°F) tratada por extracción cáustica</u>						
Porcentaje de nafta cat. completa	8,8	11,4	11,6	6,9	12,9	9,4

ES 2 595 507 T3

% en peso de olefinas totales	61,9	52,7	65,8	67,2	41,3	58,5
% en peso de olefinas C5	58,9	49,8	61,1	62,8	37,7	54,7
% en peso de olefinas C6	1,4	0,9	2,9	3,4	0,6	1,1
Azufre, ppm	3	7	7	4	5	11

ICN 46,11-185°C (115-365°F) tratada por

hidrotratamiento selectivo

Porcentaje de nafta cat. completa	74,3	74,0	72,0	75,7	71,9	72,1
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10
% HDS	98,1%	97,5%	98,7%	99,0%	89,0%	97,8%
% de saturación de olefina	50,0%	45%	55%	60%	25%	47%
% en peso de olefinas totales	15,2	14,1	14,8	13,8	16,7	11,2
% en peso de olefinas C5	0,7	0,4	0,3	1,1	1,0	0,7
% en peso de olefinas C6	5,5	5,2	5,7	4,6	6,9	5,1

HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por

hidrotratamiento riguroso

Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10

Productos mezclados de nafta cat.

	8-A	8-B	8-C	8-D	8-E	8-F
% en peso de olefinas totales	16,7	16,4	18,3	15,0	17,3	13,5
% en peso de olefinas C5	5,7	6,0	7,3	5,1	5,6	5,6
% en peso de olefinas C6	4,2	4,0	4,5	3,7	5,0	3,8
Azufre, ppm	9,4	9,7	9,7	9,6	9,4	10,1
% de olefinas que son olefinas C5	34,1%	36,3%	40,1%	34,1%	32,5%	41,5%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	59,3%	60,6%	64,5%	59,0%	61,5%	69,4%

Ejemplo comparativo 9

- 5 El hidrotratamiento selectivo de ICN puede mejorarse más adicionalmente usando hidroprocesamiento selectivo de dos fases, que mejora adicionalmente la retención de olefina. En una simulación que ilustra dicho proceso, se retiró el 90% del azufre reteniendo al mismo tiempo el 100% de las olefinas en las corrientes de 18,33-46,11°C (65-115°F) del Ejemplo 1 (G-L). De acuerdo con la simulación, las corrientes ICN del Ejemplo 1 (M-R) se hidrotrataron selectivamente en un proceso de dos fases con un catalizador selectivo para reducir el contenido de azufre hasta 30 ppm de S con un 6-25% de saturación de olefina (basado en las predicciones del modelo de hidroprocesamiento selectivo) y las corrientes HCN del Ejemplo 1 (S-X) se hidrotrataron de forma rigurosa hasta 10 ppm S con un 100% de saturación de las olefinas. Una mezcla simulada de estas corrientes proporcionó las muestras 9-A a 9-F en la siguiente Tabla 12.

Tabla 12

18.33-46,11°C (65-115°F) tratada por extracción cáustica

Porcentaje de nafta cat. completa	8,8	11,4	11,6	6,9	12,9	9,4
% en peso de olefinas totales	61,9	52,7	65,8	67,2	41,3	58,5
% en peso de olefinas C5	58,9	49,8	61,1	62,8	37,7	54,7
% en peso de olefinas C6	1,4	0,9	2,9	3,4	0,6	1,1
Azufre, ppm	3	7	7	4	5	11

ICN 46,11-185°C (115-365°F) hidrotratamiento selectivo de dos fases

Porcentaje de nafta cat. completa	74,3	74,0	72,0	75,7	71,9	72,1
Azufre, ppm	30	30	30	30	30	30
% HDS	94,4%	92,6%	96,2%	96,9%	67,0%	93,3%
% de saturación de olefinas	20%	15%	22%	25%	6%	18%
% en peso de olefinas totales	24,2	21,7	25,6	25,8	20,9	17,3
% en peso de olefinas C5	1,1	0,6	0,6	2,0	1,3	1,1
% en peso de olefinas C6	8,8	8,1	9,9	8,7	8,6	7,9

HCN 185-221,11°C (365-430°F) tratada por hidrotratamiento riguroso

Porcentaje de nafta cat. completa	16,9	14,6	16,4	17,4	15,2	18,5
-----------------------------------	------	------	------	------	------	------

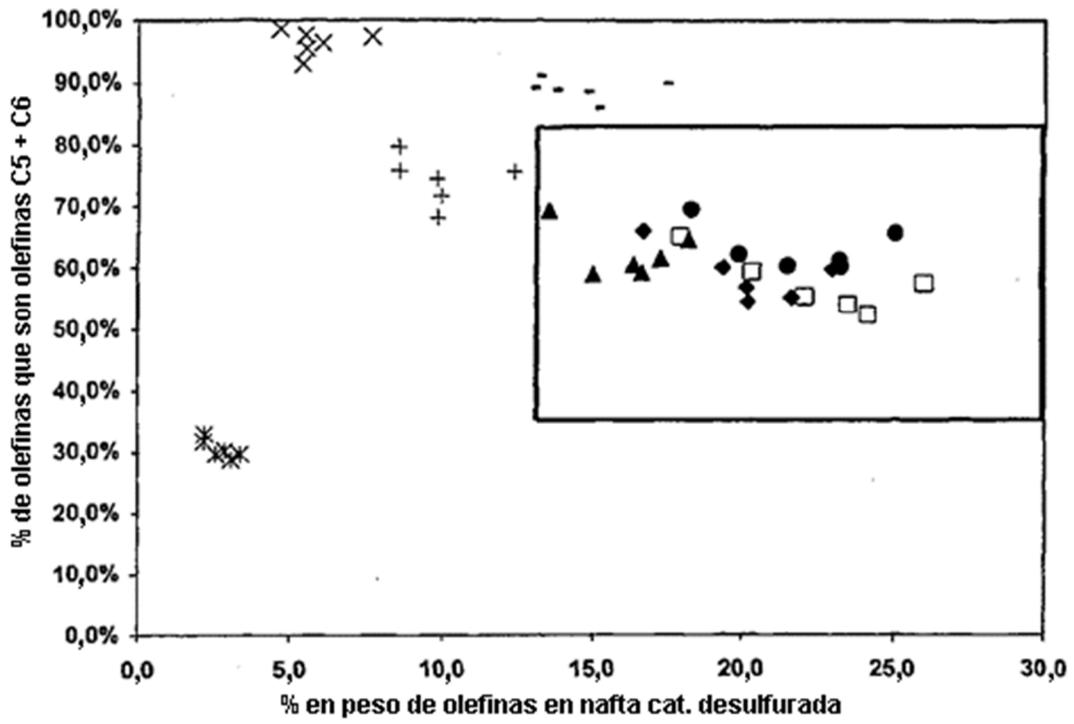
ES 2 595 507 T3

% en peso de olefinas totales	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% en peso de olefinas C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azufre, ppm	10	10	10	10	10	10
<u>Productos mezclados de nafta cat.</u>						
% en peso de olefinas totales	23,5	22,1	26,0	24,1	20,4	18,0
% en peso de olefinas C5	6,0	6,1	7,5	5,8	5,8	5,9
% en peso de olefinas C6	6,7	6,1	7,5	6,8	6,3	5,8
Azufre, ppm	24,3	24,5	24,1	24,7	23,7	24,5
% de olefinas que son olefinas C5	25,6%	27,7%	28,8%	24,2%	28,5%	32,9%
% de olefinas que son olefinas C5 + C6	54,0%	55,3%	57,5%	52,3%	59,4%	65,0%

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una nafta de bajo contenido de azufre, de alto octanaje adecuada para mezcla de gasolina, comprendiendo el proceso
- 5 (a) separar una nafta craqueada catalíticamente en al menos una fracción ligera que tiene un intervalo de ebullición de 18°C a 73°C (65°F a 165°F) y una fracción pesada que tiene un intervalo de ebullición de 73°C a 221°C (165°F a 430°F), teniendo la fracción pesada una parte de olefina que contiene olefinas C₅, olefinas C₆ y olefinas que tienen un peso molecular mayor de C₆;
- 10 (b) tratar no con hidrógeno la fracción ligera para retirar el azufre a una presión parcial de hidrógeno de menos de 3,45 10⁵ Pa 50 psig de H₂ para formar una fracción ligera tratada que tiene un contenido de azufre de menos de 150 ppm; y después
- 15 (c) tratar la fracción pesada en presencia de un gas que contiene hidrógeno y una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidroprocesamiento en condiciones de conversión catalítica para formar una fracción pesada tratada que tiene un contenido de azufre de menos de 150 ppm y en el que la fracción pesada hidrotratada contiene al menos un 10% de las olefinas C₆+ en la fracción pesada.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente añadir a al menos una de la fracción ligera tratada y la fracción pesada hidrotratada un hidrocarburo que contiene al menos uno de nafta virgen ligera, reformato, alquilato, isomerato y butanos.
- 20 3. El método de la reivindicación 2, en el que la nafta craqueada catalíticamente contiene
- 25 (i) del 20% en peso al 40% en peso basado en la nafta craqueada de olefinas;
- (ii) del 20% en peso al 30% en peso de estas olefinas son olefinas C₅;
- (iii) del 45% al 65% de las olefinas C₅+ son olefinas C₅ y C₆; y
- (iv) la nafta craqueada catalíticamente tiene un punto de ebullición que varía de 18°C (65°F) a 221°C (430°F).
- 30 4. El método de la reivindicación 3, en el que la fracción ligera tiene un punto de ebullición que varía de 18°C (65°F) a 73°C (165°F), en el que la fracción pesada tiene un punto de ebullición que varía de 73°C (165°F) a aproximadamente 221°C (430°F), y en el que la fracción pesada contiene más del 50% de las olefinas C₆ contenidas en la nafta craqueada catalíticamente.
- 35 5. El método de la reivindicación 3, en el que la fracción ligera tratada contiene menos de 50 ppm de azufre, basado en el peso de la fracción ligera, y en el que la fracción ligera tratada contiene más del 75% de las olefinas C₅ contenidas en la fracción ligera.
- 40 6. El método de la reivindicación 3, en el que la fracción pesada hidroprocesada contiene al menos el 10% de la parte de olefina de la nafta craqueada catalíticamente.
- 45 7. El método de la reivindicación 1, en el que las condiciones de conversión catalítica incluyen una temperatura que varía de 200°C a 400°C, una presión de reacción que varía de 3,45 10⁵ Pa (50 psig) a 69 10⁵ Pa (1000 psig), una velocidad espacial que varía de 0,1 a 10 V/V/h, y una tasa de gas que contiene hidrógeno que varía de 14.158,40 a 141.584,20 l por barril (500 SCF/B a 5000 SCF/B).
- 50 8. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidroprocesamiento contiene un soporte inorgánico y del 0,5% en peso al 20% en peso basado en el peso del soporte de al menos un metal del Grupo VIII y del 1% en peso al 50% en peso basado en el peso del soporte de un metal del Grupo VI.
- 55 9. El método de la reivindicación 8, en el que el catalizador de hidroprocesamiento contiene del 1% en peso al 10% en peso de MoO₃ y del 0,1% en peso al 5% en peso de CoO basado en el soporte inorgánico, en el que el soporte contiene al menos uno de sílice y alúmina, en el que el catalizador tiene una dispersión de metales por el ensayo de quimisorción de oxígeno que varía de 800 μmol de oxígeno/gramo de MoO₃, y en el que las condiciones de conversión catalítica son condiciones selectivas de hidroprocesamiento.
- 60 10. El método de la reivindicación 9, en el que el catalizador comprende adicionalmente del 0 al 0,5% en peso de al menos un elemento del Grupo IA, basado en el peso del soporte inorgánico.
- 65 11. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente separar al menos una parte de la fracción pesada en una segunda fracción ligera y una segunda fracción pesada y después
- (i) hidroprocesar la segunda fracción ligera en presencia de un gas que contiene hidrógeno y una cantidad catalíticamente eficaz de al menos un catalizador selectivo de hidroprocesamiento en condiciones selectivas de hidroprocesamiento, y
- (ii) hidroprocesar la segunda fracción pesada en presencia de un gas que contiene hidrógeno y una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de hidroprocesamiento en condiciones no selectivas de

hidroprocesamiento.



- × Ejemplo 2, Tabla 5
- × Ejemplo 3, Tabla 6
- + Ejemplo 4, Tabla 7
- Ejemplo 5, Tabla 8
- ◆ Ejemplo 6, Tabla 9
- Ejemplo 7, Tabla 10
- ▲ Ejemplo 8, Tabla 11
- Ejemplo 9, Tabla 12