

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 438**

51 Int. Cl.:

C10G 21/27 (2006.01)

C10G 21/28 (2006.01)

C10G 31/08 (2006.01)

C10G 53/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2013 PCT/US2013/032748**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13148387**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2013 E 13770286 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2831202**

54 Título: **Procedimiento para eliminar nitrógeno de corrientes de carburantes con líquidos iónicos de caprolactamio**

30 Prioridad:

26.03.2012 US 201213429596

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

05.12.2017

73 Titular/es:

**ADVANSIX RESINS AND CHEMICALS LLC
(100.0%)**

**300 Kimball Drive, Suite 101
Parsippany, NJ 07054 , US**

72 Inventor/es:

**SERBAN, MANUELA;
LEVY, ALAN B.;
TANG, LIHAO y
BHATTACHARYYA, ALAKANANDA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 645 438 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

Procedimiento para eliminar nitrógeno de corrientes de carburantes con líquidos iónicos de caprolactamio

CAMPO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a procedimientos para reducir el contenido de nitrógeno de combustibles líquidos hidrocarbonados tales como los gasóleos de vacío (VGO) y los combustibles diesel. Más particularmente, la invención se refiere a la eliminación de contaminantes de nitrógeno de VGO y combustibles diesel utilizando un líquido iónico que es un compuesto intermedio en la fabricación de caprolactama.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 VGO es una fracción de hidrocarburos que se puede convertir en fracciones de hidrocarburos de mayor valor tales como combustible diesel, combustible para reactores, nafta, gasolina y otras fracciones de bajo punto de ebullición en procesos de refinado tal como hidrocrqueo y craqueo catalítico de fluidos (FCC). Sin embargo, las corrientes de alimentación de VGO que tienen mayores cantidades de nitrógeno son más difíciles de convertir. Por ejemplo, el grado de conversión, los rendimientos del producto, la desactivación del catalizador y/o la capacidad de cumplir con las especificaciones de calidad del producto pueden verse afectados adversamente por el contenido de nitrógeno de la corriente de alimentación. Es conocido reducir el contenido de nitrógeno de VGO mediante reacciones de hidrogenación catalítica tal como en una unidad de proceso de hidrotreatmento.

15 Problemas similares están involucrados en el procesamiento del combustible diesel. El combustible diesel contiene moléculas que contienen azufre que son contaminantes bien conocidos. Por lo tanto, existe una necesidad cada vez mayor de proporcionar combustibles diesel que tengan un contenido de azufre ultra-bajo. Una forma típica de eliminar azufre del combustible diesel es mediante hidrodesulfuración catalítica (HDS). Sin embargo, es cada vez más difícil hidrodesulfurar catalíticamente los combustibles diesel al nivel más bajo de azufre que se requiere ahora. Dado que el contenido de nitrógeno interfiere con la eliminación efectiva del azufre, es necesario eliminar el nitrógeno antes de eliminar el azufre.

25 También se conocen diversos procedimientos que utilizan líquidos iónicos para eliminar compuestos de azufre y nitrógeno de las fracciones de hidrocarburos. El documento US 7.001.504 B2 describe un procedimiento para la eliminación de compuestos organosulfurados a partir de materiales hidrocarbonados, que incluye poner en contacto un líquido iónico con un material hidrocarbonado para extraer compuestos que contienen azufre en el líquido iónico. El documento US 7.553.406 B2 describe un procedimiento para eliminar impurezas polarizables a partir de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que utilizan líquidos iónicos como medio de extracción. El documento US 30 7.553.406 B2 también describe que diferentes líquidos iónicos muestran diferentes propiedades extractivas para diferentes compuestos polarizables.

ChemSusChem 2008, 1, 189-192, Fabos et al.; Hidrógeno-sulfato de ϵ -caprolactamio: un líquido iónico utilizado durante décadas en la producción a gran escala de ϵ -caprolactama.

El documento US 2010/0243532 describe un aparato y un procedimiento para tratar una corriente de hidrógeno.

35 El documento WO 2011/119807 describe un procedimiento de desulfuración de líquido iónico incorporado en un separador de baja presión.

El documento US 2009/0120841 describe métodos de desnitrógeno combustible diesel.

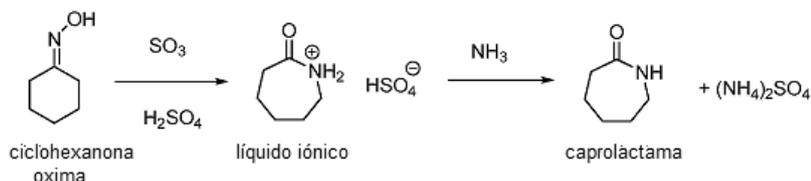
40 Sigue habiendo una necesidad en la técnica de procedimientos mejorados que permitan la eliminación de compuestos que comprenden nitrógeno a partir de gasóleo de vacío (VGO) y combustibles diesel, así como de otros combustibles.

45 El caprolactamio es un compuesto intermedio en la fabricación de caprolactama, el cual se utiliza a su vez en la producción de polímeros de ingeniería tal como poliamida 6. Dado que se utilizan millones de toneladas de caprolactama al año, se producen de manera correspondiente grandes cantidades del líquido iónico de caprolactamio. Si bien este líquido iónico se conoce desde hace muchos años, se demuestra aquí que es eficaz en el tratamiento de combustibles tales como gasóleo y gasóleo de vacío.

SUMARIO DE LA INVENCION

En una realización, la invención es un procedimiento para eliminar un compuesto nitrogenado de un gasóleo de vacío, que comprende poner en contacto el gasóleo de vacío con un líquido iónico de caprolactamio inmiscible con VGO para producir un gasóleo de vacío y una mezcla líquida iónica de caprolactamio inmiscible con VGO y separar

la mezcla para producir un efluente de gasóleo de vacío y un efluente de líquido iónico de caprolactamio inmisible con VGO que comprende el compuesto nitrogenado. El líquido iónico utilizado en la presente invención se muestra en la fórmula que figura a continuación que muestra su uso de la técnica anterior en la producción de caprolactama.



- 5 En otra realización, la invención es un procedimiento para eliminar un compuesto nitrogenado de un combustible diesel, que comprende poner en contacto el combustible diesel con un líquido iónico de caprolactamio inmisible con diesel para producir una mezcla líquida iónica de diesel y caprolactamio inmisible con diesel, y separar la mezcla para producir un efluente de combustible diesel y un efluente líquido iónico de caprolactamio inmisible con diesel que comprende el compuesto nitrogenado.

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un esquema de flujo simplificado que ilustra diversas realizaciones de la invención.

Las FIGs. 2A y 2B son esquemas de flujo simplificados que ilustran diferentes realizaciones de una zona de extracción de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

- 15 En general, la invención se puede utilizar para eliminar un compuesto nitrogenado de un combustible líquido hidrocarbonado, más específicamente una fracción de hidrocarburo de gasóleo de vacío (VGO) o de combustible diesel a través del uso de un líquido iónico de caprolactamio.

Las expresiones "gasóleo de vacío", "VGO", "fase de VGO" y expresiones similares relacionados con el gasóleo de vacío, tal como se utilizan en esta memoria, deben interpretarse ampliamente para recibir no solo sus significados ordinarios como los que utilizan los expertos en la técnica de producir y convertir estas fracciones de hidrocarburos, sino también de una manera amplia para explicar la aplicación de los procedimientos de los autores de la invención a fracciones de hidrocarburos que exhiben características similares a VGO. Por lo tanto, las expresiones abarcan VGO de primera destilación como puede producirse en una sección de fraccionamiento de crudo de una refinería de petróleo, así como cortes, fracciones o flujos de productos VGO que pueden producirse, por ejemplo, mediante unidades de procesamiento de coquización, desasfaltado y viscorreducción, o que se pueden producir mezclando diversos hidrocarburos.

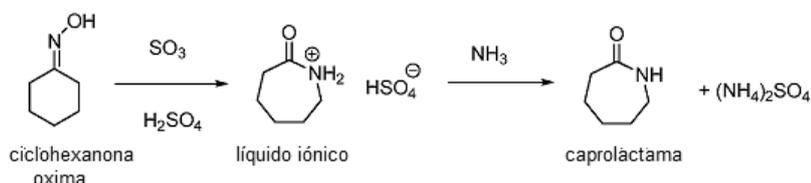
En general, el VGO comprende componentes de hidrocarburos de petróleo que hierven en el intervalo de 100° a 720°C. En una realización, el VGO hierve desde 250° a 650°C y tiene una densidad en el intervalo de 0,87 a 0,95 g/cm³. En otra realización, el VGO hierve desde 95° a 580°C; y en una realización adicional, el VGO hierve desde 300° a 720°C. En general, el VGO puede contener de 100 a 30.000 ppm de nitrógeno en peso; de 1000 a 50.000 ppm de azufre; y de 100 ppb en peso a 2000 ppm en peso de metales. En una realización, el contenido de nitrógeno del VGO oscila entre 200 y 5000 ppm en peso. En otra realización, el contenido de azufre del VGO oscila entre 1000 y 30.000 ppm en peso. El contenido de nitrógeno puede determinarse utilizando el método ASTM D4629-02, Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection. El contenido de azufre puede determinarse utilizando el método ASTM D5453-00, Ultraviolet Fluorescence; y el contenido en metales puede determinarse por UOP389-09, Trace Metals in Oils by Wet Ashing and ICP-OES. A menos que se indique lo contrario, los métodos analíticos utilizados en esta memoria tales como ASTM D5453-00 y UOP389-09 están disponibles de ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA: EE.UU.

El término "diesel" y las expresiones "combustible diesel", "mezclas de diesel", "fase de diesel" y términos y expresiones similares relacionados con el diesel pueden utilizarse repetidamente en la descripción siguiente y en las reivindicaciones adjuntas. El o los términos y expresiones deben interpretarse de manera amplia de modo que reciban no sólo sus significados ordinarios tal como los utilizan los expertos en la técnica, tal como un combustible destilado utilizado en motores diesel, pero de una manera más amplia para explicar la amplia aplicación de los procedimientos de los autores de la invención a combustibles que exhiben características similares al diesel. Por lo tanto, los términos y expresiones incluyen, pero no se limitan a diesel de primera destilación, diesel mezclado, aceite de ciclo ligero, gasóleo de coquizador ligero, aceites de ciclo pesado-ligero, y similares.

Los procedimientos de acuerdo con la invención eliminan un compuesto nitrogenado de combustibles tales como gasóleo de vacío y combustible diesel. Es decir, la invención elimina al menos un compuesto nitrogenado. Se entiende que el combustible comprenderá habitualmente una pluralidad de compuestos nitrogenados de diferentes tipos en diversas cantidades. Por lo tanto, la invención elimina al menos una porción de al menos un tipo de compuesto nitrogenado. La invención puede eliminar las mismas o diferentes cantidades de cada uno de los tipos de compuesto nitrogenado, y algunos tipos de compuestos nitrogenados pueden no eliminarse. En una realización, el combustible con contenido en nitrógeno se reduce en al menos 40% en peso. En otra realización, el contenido en nitrógeno se reduce en al menos 75% en peso.

Los líquidos iónicos se utilizan para extraer uno o más compuestos nitrogenados a partir de VGO. En general, los líquidos iónicos son sales orgánicas no acuosas compuestas por iones en los que el ion positivo se equilibra en la carga con iones negativos. Estos materiales tienen puntos de fusión bajos, a menudo por debajo de 100°C, presión de vapor indetectable y buena estabilidad química y térmica. La carga catiónica de la sal se localiza sobre heteroátomos tales como nitrógeno, fósforo, azufre, arsénico, boro, antimonio y aluminio, y los aniones pueden ser cualquier especie inorgánica, orgánica u organometálica.

Líquidos iónicos adecuados para su uso en la presente invención son inmiscibles con el combustible que está siendo tratado con los líquidos iónicos de caprolactamio. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "líquido iónico inmiscible" significa el líquido iónico inmediato que se muestra en la siguiente ecuación de reacción:



De acuerdo con términos comunes de la técnica, al líquido iónico introducido en la etapa de eliminación de nitrógeno puede aludirse como un "líquido iónico de caprolactamio pobre", lo que generalmente significa un líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible que no está saturado con uno o más compuestos nitrogenados extraídos. El líquido iónico de caprolactamio pobre puede incluir un líquido iónico de caprolactamio reciente o regenerado o ambos, y es adecuado para aceptar o extraer nitrógeno de la alimentación de combustible. Del mismo modo, al efluente de líquido iónico de caprolactamio puede aludirse como "líquido iónico de caprolactamio rico", lo que generalmente significa un efluente líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible, producido por una etapa o proceso de eliminación de nitrógeno o que incluye una mayor cantidad de compuestos nitrogenados extraídos que la cantidad de compuestos nitrogenados extraídos incluidos en el líquido iónico de caprolactamio pobre. Un líquido iónico de caprolactamio rico puede requerir regeneración o dilución, p. ej., con líquido iónico de caprolactamio reciente, antes de reciclar el líquido iónico de caprolactamio rico a la misma u otra etapa de eliminación de nitrógeno del proceso.

En una realización, la invención es un procedimiento para eliminar nitrógeno de gasóleo de vacío (VGO), combustible diesel u otro combustible, que comprende una etapa de puesta en contacto y una etapa de separación. En la etapa de puesta en contacto, se pone en contacto o se mezcla un combustible que comprende un compuesto nitrogenado y un líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible. La puesta en contacto puede facilitar la transferencia o extracción del uno o más compuestos nitrogenados del combustible al líquido iónico de caprolactamio. Aunque un líquido iónico de caprolactamio que es parcialmente soluble en el combustible puede facilitar la transferencia del compuesto nitrogenado del combustible al líquido iónico, no se requiere una solubilidad parcial. Mezclas de combustible / líquido iónico de caprolactamio insolubles pueden tener un área de superficie interfacial suficiente entre el combustible y el líquido iónico de caprolactamio para que sean útiles. En la etapa de separación, la mezcla de combustible y líquido iónico de caprolactamio se sedimenta o forma dos fases, una fase de combustible y una fase de líquido iónico de caprolactamio que están separadas para producir un efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible y un efluente de gasóleo de vacío.

El procedimiento puede llevarse a cabo en diversos equipos que son bien conocidos en la técnica y son adecuados para el funcionamiento en tandas o continuo. Por ejemplo, en una forma a pequeña escala de la invención, el combustible y un líquido iónico de caprolactamio inmiscible con el combustible pueden mezclarse en un vaso de precipitados, matraz u otro recipiente, p. ej., mediante agitación, sacudimiento, uso de un mezclador o un agitador magnético. La mezclado o agitación se detiene y la mezcla forma una fase de combustible y una fase líquida iónica de caprolactamio que se puede separar, por ejemplo, mediante decantación, centrifugación o el uso de una pipeta para producir un efluente de combustible que tenga un contenido de nitrógeno más bajo en relación con el

combustible. El procedimiento también produce un efluente líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible que comprende uno o más compuestos nitrogenados.

5 Las etapas de puesta en contacto y separación pueden repetirse, por ejemplo cuando el contenido de nitrógeno del efluente de combustible deba reducirse aún más para obtener un nivel de nitrógeno deseado en la corriente de producto de combustible final del procedimiento. A cada uno de los conjuntos, grupos o pares de etapas de puesta
 10 en contacto y separación se puede aludir como etapa de eliminación de nitrógeno. Por lo tanto, la invención abarca etapas de eliminación de nitrógeno únicas y múltiples. Se puede utilizar una zona de eliminación de nitrógeno para realizar una etapa de eliminación de nitrógeno. Tal como se utiliza en esta memoria, el término "zona" puede referirse a uno o más elementos del equipo y/o una o más sub-zonas. Los elementos del equipo pueden incluir, por
 15 ejemplo, uno o más recipientes, calentadores, separadores, intercambiadores, conductos, bombas, compresores y controladores. Además, un elemento de equipo puede incluir, además, una o más zonas o sub-zonas. El proceso o etapa de eliminación de nitrógeno puede llevarse a cabo de una manera similar y con un equipo similar al que se utiliza para llevar a cabo otras operaciones de lavado y extracción de líquido-líquido. Un equipo adecuado incluye, por ejemplo, columnas con: bandejas, empaquetaduras, discos o placas giratorias y mezcladores estáticos. También se pueden utilizar columnas de impulsos y tanques de mezcladura / sedimentación.

La FIG. 1 es un esquema de flujo que ilustra diversas realizaciones de la invención y algunas de las etapas y aparatos opcionales y/o alternativos abarcados por la invención. La corriente de combustible 2 y la corriente de líquido iónico de caprolactamio 4 inmiscible con combustible se introducen y se ponen en contacto y se separan en la zona 100 de eliminación de nitrógeno para producir la corriente de efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible 8 y la corriente de efluente de combustible 6 tal como se describió anteriormente. La
 20 corriente de líquido iónico de caprolactamio 4 puede estar compuesta por corriente de líquido iónico de caprolactamio reciente 3 y/o una o más corrientes de líquido iónico de caprolactamio que se reciclan en el proceso tal como se describe más adelante. En una realización, una parte o la totalidad de la corriente de efluente de combustible 6 se hace pasar a través del conducto 10 a una zona de conversión de hidrocarburos 800. La zona de conversión de hidrocarburos 800 puede comprender, por ejemplo, al menos uno de un proceso de FCC y un proceso de hidrocrackeo que son bien conocidos en la técnica.

Se puede utilizar una etapa opcional de lavado de combustible, por ejemplo, para recuperar líquido iónico de caprolactamio que es arrastrado o permanece de otro modo en la corriente de efluente de combustible mediante el uso de agua para lavar o extraer el líquido iónico del efluente de combustible. En esta realización, una parte o la totalidad de la corriente de efluente de combustible 6 (como alimentación) y una corriente de agua 12 (como disolvente) se introducen en la zona de lavado de combustible 400. Las corrientes de efluente de combustible y agua introducidas en la zona de lavado de combustible 400 se mezclan y separan para producir una corriente de combustible lavada 14 y una corriente de agua gastada 16, que comprende el líquido iónico de caprolactamio. La
 35 etapa de lavado de combustible puede llevarse a cabo de manera similar y con un equipo similar al utilizado para llevar a cabo otras operaciones de lavado y extracción líquido-líquido tal como se comentó anteriormente. Diversos equipos y condiciones de lavado de combustible tales como temperatura, presión, tiempos, y la relación disolvente a alimentación pueden ser iguales o diferentes del equipo y las condiciones de la zona de eliminación de nitrógeno. En general, las condiciones de la etapa de lavado de combustible caerán dentro de los mismos intervalos que los indicados arriba para las condiciones de la etapa de eliminación de nitrógeno. Una parte o la totalidad de la corriente de combustible lavada 14 se puede hacer pasar a la zona de conversión de hidrocarburos 800.

Se puede utilizar una etapa opcional de regeneración iónica de caprolactamio, por ejemplo, para regenerar el líquido iónico eliminando el compuesto de nitrógeno del líquido iónico, es decir, reduciendo el contenido de nitrógeno del líquido iónico de caprolactamio rico. En una realización, una parte o la totalidad de la corriente de efluente de líquido iónico de caprolactamio 8 (como alimentación) que comprende el compuesto nitrogenado y una corriente de disolvente de regeneración 18 se introducen en la zona de regeneración de líquido iónico 500. El efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible y las corrientes de disolvente de regeneración se mezclan y se separan para producir una corriente de extracto 20 que comprende el compuesto nitrogenado y una corriente de líquido iónico de caprolactamio regenerada 22. La etapa de regeneración de líquido iónico de caprolactamio puede
 50 llevarse a cabo de una manera similar y con un equipo similar al utilizado para llevar a cabo otras operaciones de lavado y extracción de líquido-líquido tal como se comentó arriba. Diversas condiciones de la etapa de regeneración de líquido iónico de caprolactamio tales como temperatura, presión, tiempos y disolvente para la alimentación, pueden ser iguales o diferentes de las condiciones de eliminación de nitrógeno. En general, las condiciones de la etapa de regeneración de líquido iónico caerán dentro de los mismos intervalos indicados anteriormente para las condiciones de la etapa de eliminación de nitrógeno.
 55

En una realización, la corriente de disolvente de regeneración 18 comprende una fracción de hidrocarburos más ligeros que el combustible y que es inmiscible con el líquido iónico de caprolactamio. La fracción de hidrocarburos más ligeros puede consistir en un solo compuesto hidrocarbonado o puede comprender una mezcla de hidrocarburos. En una realización, la fracción de hidrocarburos más ligeros comprende al menos una fracción de hidrocarburos de nafta, gasolina, diesel, aceite de ciclo ligero (LCO) y gasóleo de coquizador ligero (LCGO). La fracción de hidrocarburos más ligeros puede comprender fracciones de primera destilación y/o productos de
 60

procesos de conversión tales como hidrocrackeo, hidrot ratamiento, craqueo catalítico fluido (FCC), reformado, coquización y viscorreducción. En esta realización, la corriente de extracto 20 comprende el disolvente de regeneración de hidrocarburos más ligeros y el compuesto nitrogenado. En otra realización, la corriente de disolvente de regeneración 18 comprende agua y la etapa de regeneración de líquido iónico produce la corriente de extracto 20 que comprende el compuesto nitrogenado y el líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible regenerado 22 que comprende agua y el líquido iónico de caprolactamio. En una realización en la que la corriente de disolvente de regeneración 18 comprende agua, una parte o la totalidad de la corriente de agua gastada 16 puede proporcionar una parte o la totalidad de la corriente de disolvente de regeneración 18. Independientemente de si la corriente de disolvente de regeneración 18 comprende una fracción de hidrocarburo más ligero o agua, una parte o la totalidad de la corriente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con VGO regenerada 22 puede reciclarse a la etapa de eliminación de nitrógeno a través de un conducto que muestra no ser consistente con otras condiciones operativas del proceso. Por ejemplo, se puede cumplir una limitación del contenido de agua de la corriente de líquido iónico de caprolactamio 4 inmiscible con VGO o la mezcla de líquido iónico de caprolactamio / combustible en la zona de eliminación de nitrógeno 100 controlando la proporción de contenido de agua y corrientes de líquido iónico reciente y reciclado.

La etapa de secado de líquido iónico opcional se ilustra por la zona de secado 600. La etapa de secado de líquido iónico se puede emplear para reducir el contenido de agua de una o más de las corrientes que comprenden líquido iónico para controlar el contenido de agua de la etapa de eliminación de nitrógeno tal como se describió arriba. En la realización de la FIG. 1, una porción o la totalidad de la corriente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible regenerada 22 se introduce en la zona de secado 600. Aunque no se muestra, otras corrientes que comprenden líquido iónico tal como la corriente de líquido iónico de caprolactamio reciente 3, la corriente de efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible 8, y la corriente de agua gastada 16, también se pueden secar en cualquier combinación en la zona de secado 600. Para secar la corriente o corrientes de líquido iónico de caprolactamio, el agua puede eliminarse mediante uno o más diversos métodos bien conocidos, que incluyen destilación, destilación instantánea y utilizando un gas inerte seco para arrastrar el agua. Generalmente, la temperatura de secado puede oscilar entre 100°C y menos de la temperatura de descomposición del líquido iónico, habitualmente inferior a 300°C. La presión puede oscilar entre 35 kPa(g) y 250 kPa(g). La etapa de secado produce una corriente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible secada 24 y una corriente de efluente de agua 26 de la zona de secado. Aunque no se ilustra, una parte o la totalidad de la corriente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible secada 24 puede ser reciclada o hecha pasar para proporcionar la totalidad o una parte del líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible introducido en la zona de eliminación de nitrógeno 100. Una parte o la totalidad de la corriente de efluente de agua 26 de la zona de secado se puede reciclar o hacer pasar para proporcionar la totalidad o una parte del agua introducida en la zona de lavado de VGO 400 y/o la zona de regeneración de líquido iónico 500.

En otra realización de la invención, la corriente de efluente de líquido iónico 8 que consiste en el IL de caprolactamio gastado que contiene las especies de nitrógeno extraído del combustible líquido hidrocarbonado se utiliza directamente sin regeneración en la producción de caprolactama.

La FIG. 2A ilustra una realización de la invención que puede llevarse a la práctica en la zona de eliminación o extracción de nitrógeno 100 que comprende una columna 105 de extracción en contracorriente, de múltiples etapas, en donde el combustible y el líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible se ponen en contacto y se separan. La corriente de alimentación de combustible 2 ingresa en la columna de extracción 105 a través de la entrada de alimentación 102 y la corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 ingresa en la columna de extracción 105 a través de la entrada de líquido iónico 104. En las FIGURAS, los números de referencia de las corrientes y las líneas o los conductos en los que fluyen son los mismos. La entrada de alimentación de combustible 102 se encuentra debajo de la entrada de líquido iónico 104. El efluente de combustible pasa a través de la salida de efluente de combustible 112 en una parte superior de la columna de extracción 105 para alimentar el conducto de efluente 6. El efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible que incluye los compuestos nitrogenados eliminados de la alimentación de combustible pasa a través de la salida 114 del efluente de líquido iónico de caprolactamio en una parte inferior de la columna de extracción 105 al conducto 8 de efluente de líquido iónico de caprolactamio.

La FIG. 2B ilustra otra realización de la zona de lavado 100 de eliminación de nitrógeno que comprende una zona de contacto 200 y una zona de separación 300. En esta realización, corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 y corriente de alimentación de combustible 2 se introducen en la zona de contacto 200 y se mezclan introduciendo corriente de alimentación de combustible 2 en la corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 fluyente y haciendo pasar las corrientes combinadas a través del mezclador estático en línea 155. Mezcladores estáticos en línea son bien conocidos en la técnica y pueden incluir un conducto con elementos internos fijos tales como deflectores, aletas y canales que mezclan el fluido a medida que fluye a través del conducto. En otras realizaciones, no ilustrado, la corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 puede introducirse en la corriente de alimentación de combustible 2, o la corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 y la corriente de alimentación de combustible pueden combinarse tal como a través de un conducto en "Y". En otra realización, la

corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 y la corriente de alimentación de combustible 2 se introducen por separado en el mezclador estático en línea 155. En otras realizaciones, las corrientes pueden mezclarse por cualquier método bien conocido en la técnica que incluye tanque agitado y operaciones de mezclado. La mezcla que comprende combustible y líquido iónico de caprolactamio es transferida a la zona de separación 300 a través del conducto de transferencia 7. La zona de separación 300 comprende el recipiente de separación 165 en donde se deja que las dos fases se separen en una fase de líquido iónico de caprolactamio rica que se retira de una parte inferior del recipiente de separación 165 a través del conducto de efluente líquido iónico de caprolactamio 8 y la fase de combustible se retira de una parte superior del recipiente de separación 165 a través del conducto de efluente de combustible 6. El recipiente de separación 165 puede comprender una tolva, no ilustrada, de la que líquido iónico de caprolactamio rico es retirado a través del conducto 8.

El recipiente de separación 165 puede contener medios sólidos 175 y/u otros dispositivos coalescentes que facilitan la separación de fases. En otras realizaciones, la zona de separación 300 puede comprender múltiples recipientes que pueden estar dispuestos en serie, en paralelo o en una combinación de los mismos. Los recipientes de separación pueden tener cualquier forma y configuración para facilitar la separación, recogida y eliminación de las dos fases. En una realización adicional, la zona de eliminación de nitrógeno 100 puede incluir un único recipiente en el que la corriente de líquido iónico de caprolactamio pobre 4 y la corriente de alimentación de combustible 2 se mezclan, luego permanecen en el recipiente para sedimentarse en el efluente de combustible y las fases de líquido iónico de caprolactamio rico. En una realización, el procedimiento comprende al menos dos etapas de eliminación de nitrógeno. Por ejemplo, el efluente de combustible de una etapa de eliminación de nitrógeno puede hacerse pasar directamente como la alimentación de combustible a una segunda etapa de eliminación de nitrógeno. En otra realización, el efluente de combustible de una etapa de eliminación de nitrógeno puede tratarse o procesarse antes de introducirse como la alimentación de combustible a la segunda etapa de eliminación de nitrógeno. No existe requisito alguno de que cada una de las zonas de eliminación de nitrógeno comprenda el mismo tipo de equipo. Se pueden utilizar diferentes equipos y condiciones en diferentes zonas de eliminación de nitrógeno.

La etapa de eliminación de nitrógeno puede llevarse a cabo bajo condiciones de eliminación de nitrógeno que incluyen temperaturas y presiones suficientes para mantener el líquido iónico de caprolactamio inmisible con combustible y las alimentaciones de combustible y los efluentes como líquidos. Por ejemplo, la temperatura de la etapa de eliminación de nitrógeno puede oscilar entre 10°C y menos que la temperatura de descomposición del líquido iónico de caprolactamio; y la presión puede oscilar entre la presión atmosférica y 700 kPa(g). Cuando el líquido iónico inmisible con combustible comprende más de un componente de líquido iónico de caprolactamio, la temperatura de descomposición del líquido iónico de caprolactamio es la temperatura más baja a la que se descompone cualquiera de los componentes del líquido iónico de caprolactamio. La etapa de eliminación de nitrógeno puede llevarse a cabo a una temperatura y presión uniformes o las etapas de contacto y separación de la etapa de eliminación de nitrógeno pueden hacerse funcionar a diferentes temperaturas y/o presiones. En una realización, la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo a una primera temperatura, y la etapa de separación se lleva a cabo a una temperatura al menos 5°C inferior que la primera temperatura. En un ejemplo no limitativo, la primera temperatura es 80°C. Dichas diferencias de temperatura pueden facilitar la separación de las fases de combustible y de líquido iónico de caprolactamio.

Las anteriores y otras condiciones de la etapa de eliminación de nitrógeno tales como el tiempo de contacto o de mezclado, el tiempo de separación o sedimentación, y la relación de alimentación de combustible a líquido iónico de caprolactamio inmisible con combustible (líquido iónico de caprolactamio pobre) pueden variar mucho en base, por ejemplo, al líquido o líquidos iónicos específicos para caprolactamio empleados, a la naturaleza de la alimentación de combustible (de primera destilación o procesado previamente), al contenido de nitrógeno de la alimentación de combustible, al grado de eliminación de nitrógeno requerido, al número de etapas de eliminación de nitrógeno empleadas y al equipo específico utilizado. En general, se espera que el tiempo de contacto oscile entre menos de un minuto y dos horas; el tiempo de sedimentación puede oscilar entre un minuto y ocho horas; y la relación ponderal de alimentación de combustible a líquido iónico de caprolactamio pobre introducida en la etapa de eliminación de nitrógeno puede oscilar entre 1:10.000 y 10.000:1. En una realización, la relación ponderal de alimentación de combustible a líquido iónico de caprolactamio pobre puede oscilar entre 1:1.000 y 1.000:1; y la relación ponderal de alimentación de combustible a líquido iónico de caprolactamio pobre puede oscilar entre 1:100 y 100:1. En una realización, el peso de la alimentación de VGO es mayor que el peso del líquido iónico de caprolactamio introducido en la etapa de eliminación de nitrógeno.

En una realización, una única etapa de eliminación de nitrógeno reduce el contenido de nitrógeno del combustible en más del 40% en peso. En otra realización, se extrae o elimina más del 50% del nitrógeno en peso de la alimentación de combustible 2 en una única etapa de eliminación de nitrógeno; y más del 60% del nitrógeno en peso puede extraerse o eliminarse de la alimentación de combustible en una única etapa de eliminación de nitrógeno. Tal como se comenta en esta memoria, la invención abarca múltiples etapas de eliminación de nitrógeno para proporcionar la cantidad deseada de eliminación de nitrógeno. El grado de separación de fases entre el combustible y las fases de líquido iónico de caprolactamio es otro factor a considerar, ya que afecta a la recuperación del líquido iónico de caprolactamio y combustible. El grado de nitrógeno eliminado y la recuperación del combustible y el líquido iónico de

caprolactamio pueden verse afectados de manera diferente por la naturaleza de la alimentación de combustible, las variaciones en el líquido o los líquidos iónicos de caprolactamio específicos, el equipo y las condiciones de eliminación de nitrógeno tales como las arriba comentadas.

5 La cantidad de agua presente en la mezcla de combustible / líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible durante la etapa de eliminación de nitrógeno también puede afectar a la cantidad de nitrógeno eliminada y/o al grado de separación de fases, es decir, la recuperación del combustible y el líquido iónico de caprolactamio. En una realización, la mezcla de combustible / líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible tiene un contenido de agua inferior al 10% con respecto al peso del líquido iónico de caprolactamio. En otra realización, el contenido en agua de la mezcla de combustible / líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible es inferior al 5% con respecto al peso del líquido iónico de caprolactamio; y el contenido en agua de la mezcla de combustible / líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible puede ser inferior al 2% con relación al peso del líquido iónico. En una realización adicional, la mezcla de combustible / líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible está exenta de agua, es decir, la mezcla no contiene agua.

15 A menos que se establezca de otro modo, el punto de conexión exacto de diversas corrientes de entrada y efluente dentro de las zonas no es esencial para la invención. Por ejemplo, es bien conocido en la técnica que una corriente a una zona de destilación puede enviarse directamente a la columna, o la corriente puede enviarse primero a otro equipo dentro de la zona tal como intercambiadores de calor para ajustar la temperatura, y/o bombas para ajustar la presión. Del mismo modo, las corrientes que penetran y abandonan las zonas de eliminación, lavado y regeneración de nitrógeno pueden pasar a través de equipos auxiliares tales como intercambios de calor dentro de las zonas. Las corrientes, incluidas las corrientes de reciclaje, introducidas en las zonas de lavado o extracción pueden introducirse individualmente o combinadas antes o dentro de dichas zonas.

25 La invención abarca una diversidad de realizaciones de esquemas de flujo que incluyen destinos opcionales de corrientes, corrientes de división para enviar la misma composición, es decir, porciones alícuotas, a más de un destino, y el reciclaje de diversas corrientes dentro del proceso. Ejemplos incluyen: diversas corrientes que comprenden líquido iónico y agua pueden secarse y/o pasar a otras zonas para proporcionar toda o una parte del agua y/o líquido iónico requerido por la zona de destino. Las diversas etapas del procedimiento pueden ser hechas funcionar de manera continua y/o intermitente según sea necesario para una realización dada, p. ej., en base a las cantidades y propiedades de las corrientes a procesar en tales etapas. Tal como se comentó arriba, la invención abarca múltiples etapas de eliminación de nitrógeno, que se pueden realizar en paralelo, secuencialmente o una combinación de los mismos. Múltiples etapas de eliminación de nitrógeno se pueden realizar dentro de la misma zona de eliminación de nitrógeno y/o múltiples zonas de eliminación de nitrógeno se pueden emplear con o sin zonas intermedias de lavado, regeneración y/o secado.

EJEMPLO

35 El ejemplo se presenta para ilustrar adicionalmente algunos aspectos y beneficios de la invención y no debe considerarse que limite el alcance de la invención. Se realizaron dos experimentos de extracción para investigar si el IL de caprolactamio es eficiente para la extracción de las especies de nitrógeno de alimentaciones de VGO HT (hidrotratado) y diesel. Las muestras se mezclaron durante 30 minutos a 60°C con una relación ponderal de 0.5:1 = IL:alimentación. Las capas se separaron por decantación y la contaminación cruzada (IL en la alimentación) se determinó mediante análisis aniónico SO_4^{2-} por cromatografía líquida de las fases HT VGO y diesel.

Líquido de Alimentación /iónico	T de mezcladura (°C)	Nitrógeno (ppm)	% de Eliminación de Nitrógeno	Azufre (%)	Contaminación cruzada (ppm IL en Alimentación)
HT VGO	---	430	---	0,11	---
HT VGO + líquido iónico de caprolactamio	60	180	58	0,13	312
Mezcla de diesel	---	650	---	1,7	---
Diesel + líquido iónico de caprolactamio	60	155	76,2	1,67	343

40 Se encontró que el líquido iónico de caprolactamio era eficaz para eliminar compuestos nitrogenados de las dos corrientes de combustible que se procesaron. Las grandes cantidades de líquidos iónicos de caprolactamio que se fabrican en la producción de caprolactamas pueden tener ahora una función útil adicional. Los líquidos iónicos de caprolactamio pueden neutralizarse y convertirse en caprolactama, que luego puede purificarse para la venta. La presente invención proporciona un uso adicional para los líquidos iónicos de caprolactamio que se pueden utilizar en el tratamiento a gran escala de corrientes de combustible hidrocarbonadas. También se contempla que los líquidos iónicos de caprolactamio que se utilizan en la práctica de la presente invención, se pueden reciclar, purificar

mediante la eliminación de impurezas que pueden introducirse por contacto con la corriente de combustible y luego volver a utilizarse en la producción de caprolactama.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminar compuestos nitrogenados de un combustible, que comprende
 - (a) poner en contacto el combustible que comprende compuestos nitrogenados con un líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible para producir una mezcla que comprende el combustible y el líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible; y
 - (b) separar la mezcla para producir un efluente de combustible y un efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible, comprendiendo el efluente de combustible-líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible el compuesto nitrogenado.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho efluente de combustible comprende al menos 50% menos de dichos compuestos nitrogenados que dicho combustible, antes de ser puesto en contacto con dicho líquido iónico de caprolactamio.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende, además, agua en una cantidad menor que 10% con relación a la cantidad de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible en la mezcla, sobre una base en peso.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, hacer pasar al menos una parte del efluente de combustible a un proceso de conversión de hidrocarburos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, lavar al menos una parte del efluente de combustible con agua para producir una corriente de combustible lavada y una corriente de agua gastada.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, que comprende, además, hacer pasar al menos una parte de la corriente de efluente de combustible lavada a un proceso de conversión de hidrocarburos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, poner en contacto el efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible con un disolvente de regeneración y separar el efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible del disolvente de regeneración para producir una corriente de extracto que comprende el compuesto nitrogenado y una corriente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible regenerada.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el disolvente de regeneración comprende una fracción de hidrocarburos más ligeros con relación al combustible y la corriente de extracto comprende, además, la fracción de hidrocarburos más ligeros, siendo la fracción de hidrocarburos más ligeros inmiscible con el líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el efluente de combustible comprende líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible, que comprende, además, lavar al menos una parte del efluente de combustible con agua para producir un gasóleo de vacío lavado o combustible diesel y una corriente de agua gastada, comprendiendo la corriente de agua gastada el líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible; en donde al menos una parte de la corriente de agua gastada es al menos una parte del disolvente de regeneración.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el efluente de líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible se purifica y después se utiliza en la producción de caprolactama.
11. El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el combustible es una fracción hidrocarbonada de gasóleo de vacío (VGO) o un combustible diesel.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación ponderal del combustible que comprende compuestos nitrogenados con el líquido iónico de caprolactamio inmiscible con combustible es de 1:1.000 a 1.000:1, preferiblemente de 1:100 a 100:1.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de puesta en contacto (a) se lleva a cabo a una primera temperatura, y la etapa de separación se lleva a cabo a una temperatura al menos 5°C inferior a la primera temperatura.

45

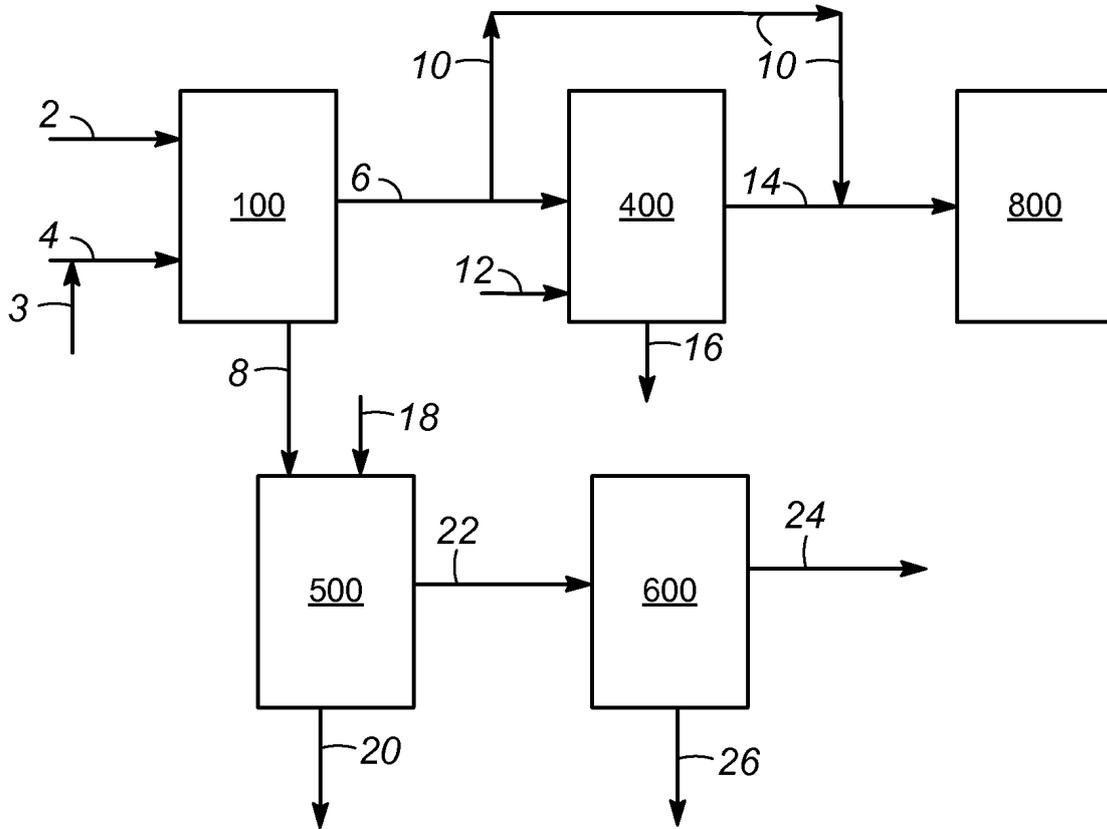


FIG. 1

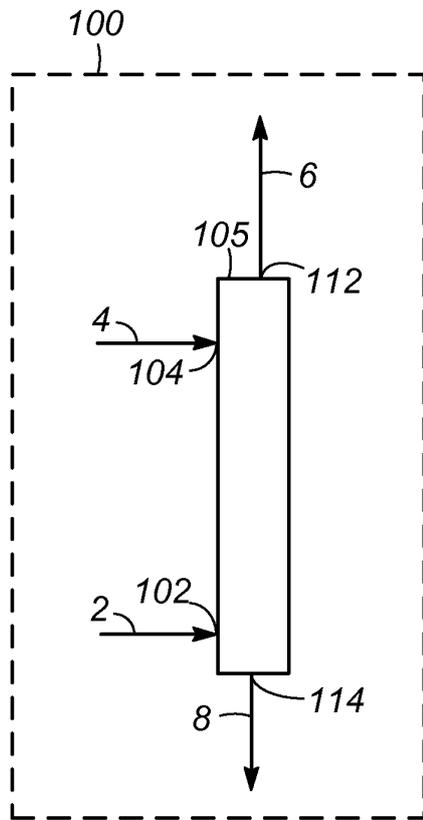


FIG. 2A

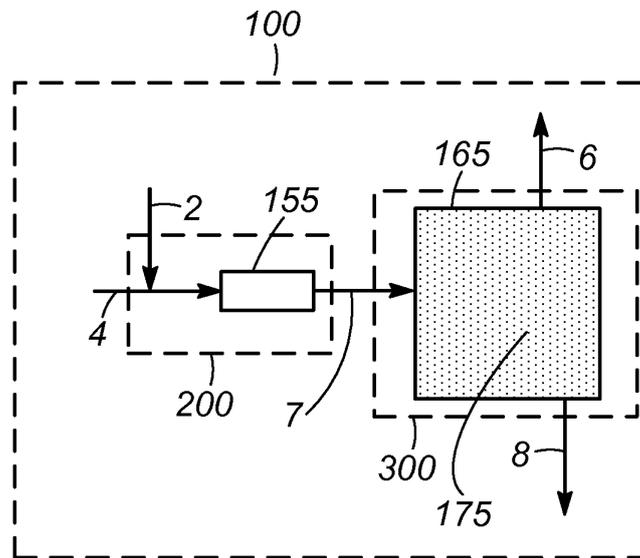


FIG. 2B