

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 626**

51 Int. Cl.:

**C10G 21/02** (2006.01)

**C10G 21/20** (2006.01)

**C10G 21/28** (2006.01)

**C10G 55/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013 PCT/IN2013/000154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14024206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13720610 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2882830**

54 Título: **Un proceso para la producción de gasolina pobre en benceno mediante la recuperación de benceno de alta pureza a partir de la fracción de gasolina craqueada sin procesar que contiene peróxidos orgánicos**

30 Prioridad:

**09.08.2012 IN 2502DE2012**

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

**20.04.2018**

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH (50.0%)  
Anusandhan Bhawan, 2  
Rafi Marg New Delhi 110 001, IN y  
RELIANCE INDUSTRIES LIMITED (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GARG, MADHUKAR, ONKARNATH;  
NANOTI, SHRIKANT, MADHUSUDAN;  
NAUTIYAL, BHAGAT, RAM;  
KUMAR, SUNIL;  
GHOSH, PRASENJIT;  
., NISHA;  
YADAV, POOJA;  
KUMAR, JAGDISH;  
TIWARI, MANISH;  
RAO MEKA, RAJA, GOPALA y  
MURTHY, NAGARATHINAM, SHENBAGA**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 664 626 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

Un proceso para la producción de gasolina pobre en benceno mediante la recuperación de benceno de alta pureza a partir de la fracción de gasolina craqueada sin procesar que contiene peróxidos orgánicos

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de gasolina pobre en benceno mediante la recuperación de benceno de alta pureza a partir de la fracción de gasolina craqueada sin procesar que contienen peróxidos orgánicos.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de gasolina pobre en benceno (contenido de benceno inferior a 0,4% en peso) mediante la recuperación de benceno de alta pureza (pureza superior al 97% en peso) a partir de la fracción de gasolina craqueada sin procesar (que ebulle en el intervalo de 40-90°C) que comprende benceno en el intervalo de 10-30% en peso e hidrocarburos no aromáticos de punto de ebullición próximo al de las parafinas, isoparafinas, olefinas, diolefinas (incluidas las diolefinas conjugadas) y naftenos en el intervalo de 70-90% en peso junto con impurezas que contienen, pero no se limitan a, compuestos oxigenados, metales, cloruros, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados y peróxidos orgánicos en una operación de destilación extractiva (ED) usando un sistema disolvente aromático selectivo tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP) acuosa, dimetil-formamida (DMF) acuosa o N-formil-morfolina (NFM) acuosa.

Antecedentes de la invención

El benceno es un componente tóxico, su concentración en mezclas de gasolina es un importante problema de salud y, por lo tanto, se coloca bajo las regulaciones ambientales de todo el mundo. La reglamentación MSAT-II que entró en vigencia el 1 de enero de 2011 ("Anuncio reglamentario de la EPA" EPA420-F-07-017, FEBRERO DE 2007) restringe el nivel promedio anual de benceno en la gasolina vendida en EE.UU. a 0,62% en volumen. Los principales contribuyentes de benceno en el grupo de la gasolina en la industria de hidrocarburos, típicamente, son gasolina de pirólisis (PG) reformada, hidrogenada y gasolina craqueada catalíticamente.

La eliminación/recuperación de benceno a partir de PG reformada e hidrogenada es sencilla y se lleva a cabo mediante extracción con disolvente y/o destilación extractiva usando disolventes polares tales como NMP, sulfolano, NFM, etc. y varias unidades comerciales están actualmente en funcionamiento en todo el mundo. Existen varias patentes que describen estos procesos; por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 3.591.490 muestra un proceso para separar hidrocarburos aromáticos de gasolina de pirólisis reformada e hidrogenada usando N-metil-2-pirrolidona (NMP) o di-metil-formamida (DMF) como disolvente. De forma similar, las patentes de Estados Unidos Nos. 3.723.526 y 5.022.981 muestran métodos de recuperación de compuestos aromáticos a partir de gasolina de pirólisis hidrogenada con sulfolano u otros disolventes relacionados usando destilación extractiva. Sin embargo, estas patentes se refieren a mezclas de hidrocarburos como la gasolina de pirólisis reformada e hidrogenada y no cubren el tratamiento de materias primas craqueadas.

A diferencia de la PG reformada e hidrogenada, la fracción de gasolina craqueada sin procesar contiene olefinas junto con impurezas como compuestos oxigenados, metales, cloruros, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados y peróxidos orgánicos. Debido a la naturaleza compleja de esta materia prima, un proceso de recuperación de benceno económico y confiable es difícil de desarrollar y no se ha practicado en la industria de manera razonable.

Tanto las olefinas como los compuestos aromáticos en la gasolina craqueada contribuyen sustancialmente al índice de octano en el depósito de gasolina. Un intento de reducir el benceno mediante rutas de hidroprocesamiento bien conocidas daría como resultado la saturación de las olefinas también, reduciendo así el octano de la fracción de gasolina craqueada. Varios otros métodos alternativos también se han desarrollado para reducir el benceno en la gasolina craqueada; algunos de ellos se describen a continuación.

Gary G. Podrebarac y Richard Foley (G. Podrebarac y Richard Foley, Benzene removal from naphtha FCC, patente no.: US 7.501.549) describieron un proceso para eliminar el benceno de la corriente de nafta FCC que contiene parafinas, olefinas C6 e isoolefinas C6. Este proceso incluye una serie de etapas tales como

- Separación de la corriente de concentrado de benceno
- Someter esta corriente a eterificación con un alcohol sobre un catalizador de eterificación para convertir las isoolefinas C6 en éteres
- Separación de los éteres de las isoolefinas C6 del concentrado de benceno
- Disociación de éteres de isoolefinas C6 para recuperar alcohol e isoolefinas C6
- Tratamiento con agua del concentrado de benceno extraído con éter para eliminar las olefinas y las impurezas orgánicas
- Eliminación del benceno de la fracción concentrada en benceno tratada con agua mediante extracción con disolvente. El énfasis principal se da en la eterificación de isoolefinas y su separación del benceno. El proceso

incorpora una serie de etapas para la eliminación de benceno y no surgieron unidades comerciales basadas en el proceso mencionado. Además, la eliminación de benceno por extracción con disolvente del concentrado de benceno tratado con agua subraya la dificultad en la recuperación de benceno a partir de materia prima olefínica que contiene impurezas sustanciales.

Otra patente de los Estados Unidos No. 8.143.466 divulga un proceso para la eliminación de benceno de la gasolina e implica la alquilación parcial de benceno en presencia de catalizador con alcohol y éter. El benceno alquilado se recupera como corriente de fondo y la corriente de hidrocarburo superior se lava con agua para recuperar el alcohol y el éter que no han reaccionado.

Otro proceso para la eliminación de benceno de la fracción de hidrocarburo rica en benceno ha sido desarrollado y comercializado por Exxon Mobil [16th Refinery Technology Meet, 17-19 de febrero de 2011, Kolkata, India]. Este proceso llamado proceso BenzOUT implica la alquilación de benceno con materias primas ricas en olefinas ligeras sobre un catalizador ácido sólido; sin embargo, este proceso se aplica para reformar y no se puede usar para tratar gasolina craqueada sin procesar debido a la susceptibilidad del catalizador a las impurezas presentes en la gasolina craqueada [http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies/files/article\_BenzOUT\_Hydrocarbon\_Eng.2007.pdf.].

La patente de Estados Unidos No. 6.551.502 divulga un proceso para la destilación extractiva de una gasolina de FCC. Los procesos anteriores o bien convierten el benceno o implican varias etapas para eliminar el benceno de la fracción de gasolina craqueada.

Como se mencionó anteriormente, no existe una unidad comercial que opere para la recuperación de benceno de la fracción de gasolina craqueada sin procesar (ebullición en el intervalo de 40 a 90°C) que contiene olefinas, diolefinas, parafinas, isoparafinas, naftenos, benceno, a lo largo de con impurezas como compuestos oxigenados, metales, cloruros, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados y peróxidos orgánicos. Una de las razones puede ser el potencial de polimerización de olefinas, particularmente diolefinas (especialmente tipos conjugados) en presencia de peróxidos orgánicos reactivos.

Se han informado casos de tal polimerización, especialmente cuando están presentes olefinas conjugadas, muchas veces como se evidencia a continuación.

"Varios investigadores han descubierto que las diolefinas que contienen enlaces dobles conjugados oxidan y producen peróxidos orgánicos mucho más fácilmente que las olefinas de otros tipos. Thiele (Thiele, Ber., 33, 666 (1900)) mostró que los fulvenos absorben oxígeno y resinifican con extraordinaria rapidez. Brooks (Brooks, *Ibid.*, 18, 1198 (1926)) declaró que las diolefinas conjugadas se oxidan mucho más fácilmente que las olefinas simples. Cassar (Cassar, *Ibid.*, 23, 1132 (1931)) informó que su prueba de oxidación acelerada "no afectó a las olefinas simples, sino solo a las diolefinas". Flood, Hladky y Edgar (Flood, Hladky y Edgar, *IND. ENG. CHEM.*, 25, 1234 (1933)) encontraron que las "Diolefinas como clase son marcadamente menos estables que las monoolefinas, pero la posición de los dobles enlaces es importante para determinar la estabilidad. Los dobles enlaces conjugados introducen inestabilidad extrema, mientras que un compuesto que contiene dobles enlaces ampliamente separados es casi tan estable como una olefina promedio". Kogerman (Kogerman, *Trans. 2nd World Power Conf.*, Berlín, 8, 33 (1930); Brennstoff-Chern., 11, 377 (1930)) llegaron a conclusiones similares en un estudio de los hexadienos. Aquellos con dobles enlaces separados no absorbieron una cantidad mensurable de oxígeno durante varios meses de exposición a temperatura ambiente. Los compuestos isoméricos conjugados comenzaron a absorber oxígeno inmediatamente en la exposición, y la oxidación continuó a un ritmo rápido".

(Peroxides in Gasoline: Peroxidation in Relation to Gasoline Composition; J.C. Morrell, C.G. Dryer, C.D. Lowry Jr., y Gustav Egloff; Universal Oil Products Co., Chicago, Ill)

Algunos de los principales hallazgos informados en el trabajo anterior son los siguientes.

- La tendencia de la gasolina craqueada a reaccionar con el oxígeno y formar peróxidos es atribuible en parte a las diolefinas conjugadas y en parte a otro material olefínico.
- Las diolefinas y olefinas presentes juntas forman más compuestos peroxídicos y más gomas que cuando están presentes individualmente en la misma concentración.

En otro documento más de los mismos autores (Peroxides in Gasoline: Effects of Peroxide Formation in Cracked Gasoline; J. C. Morrell, C. G. Dryer, C. D. Lowry Jr., and Gustav Egloff; Universal Oil Products Co., Chicago, Ill.), se ha informado que se desarrollan peróxidos en la gasolina almacenada. Las estructuras reales de las sustancias peroxídicas formadas por autooxidación no se han determinado ni su química de formación. Se han informado oxigenatos tales como aldehídos en la gasolina craqueada oxidada y se postula que algunos de los peróxidos resultantes también pueden originarse a partir de ellos. También se ha teorizado que los perácidos formados a partir de aldehídos también son catalizadores esenciales en la polimerización.

Como se menciona en Organic Chemistry; T.W.G Solomon y C.B. Fryhle, novena edición, J. Wiley, 2008, páginas 551-559, se sabe que los alquenos experimentan polimerización a alta temperatura de reacción en medio polar en

condiciones ácidas. Los alquenos con más de 2 carbonos tienen átomos de carbono alílico reactivos que a su vez tienen átomos de hidrógeno alílico. La energía de disociación del enlace carbono-hidrógeno alílico es relativamente menor que otras energías de enlace C-H debido a que el hidrógeno alílico puede sustituirse con relativa facilidad. La estabilización de resonancia del radical/catión/anión alílico formado es el principal factor responsable de la sustitución del hidrógeno alílico. En una reacción de sustitución de radicales libres, el radical alílico formado se puede estabilizar por resonancia. Por lo tanto, las diolefinas conjugadas son más susceptibles a la oxidación. En presencia de radicales libres a alta temperatura o incluso en presencia de oxígeno dirradical, estos hidrógenos alílicos generan radicales alílicos que posteriormente se estabilizan por resonancia. Los radicales alílicos atacan otras moléculas de olefina e inician polimerización para crecimiento de la cadena. Estos radicales libres también pueden reaccionar con oxígeno dirradical para producir radicales peroxi a través de reacciones de autooxidación. Estos radicales peroxi pueden extraer hidrógeno de moléculas de olefina para producir hidroperóxidos y generar nuevos radicales libres alílicos produciendo una reacción en cadena.

Le Roy G. Story, Robert W. Provine y HT Bennett de Mid-Continent Petroleum Corporation, Tulsa, Oklahoma en su artículo sobre Chemistry of Gum Formation in Cracked Gasoline fechado, en noviembre de 1929 en Industrial and Engineering Chemistry han teorizado que los productos iniciales de la oxidación de hidrocarburos insaturados son peróxidos que eventualmente terminan formando ácidos, que se encuentran principalmente en los productos polimerizados finales.

E.L Walters, HB Minor, y DL Yabroff de Shell Development Company Emeryville, California en su artículo sobre Chemistry of Gum Formation in Cracked Gasoline, han reportado que la goma en gasolina parece originarse por la oxidación tanto de hidrocarburos reactivos como de impurezas de gasolina (no hidrocarburos). Ellos reportan sobre las características de estabilidad variables de los diversos tipos de hidrocarburos. Las parafinas, aromáticos, monoolefinas y diolefinas son cada vez más inestables hacia la oxidación. La polimerización y la formación de goma en la gasolina pueden ser el resultado de la oxidación combinada de hidrocarburos reactivos e impurezas. También se ha informado que ciertos metales en pequeñas concentraciones catalizan el deterioro de la gasolina.

#### Objetivo de la invención

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de gasolina pobre en benceno (contenido de benceno menor que 0,4% en peso) mediante recuperación de benceno de alta pureza (pureza superior a 97% en peso) a partir de la fracción de gasolina craqueada sin procesar.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso confiable como se mencionó anteriormente utilizando una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (que ebulle en el intervalo de 40°C a 90°C) que contiene una mezcla de benceno, olefinas, diolefinas (incluidas las diolefinas conjugadas), naftenos, parafinas, isoparafinas junto con impurezas tales como oxigenatos, metales, cloruros, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados y peróxidos orgánicos.

Otro objetivo más de la presente invención es encontrar una combinación disolvente/codisolvente adecuada que pueda usarse en una operación de destilación extractiva (ED) para tratar la mezcla de hidrocarburos mencionada anteriormente.

La presencia de peróxidos junto con diolefinas conjugadas conduce a reacciones de polimerización debido a la autooxidación. Por lo tanto, otro objetivo más de la invención es establecer una combinación disolvente/codisolvente adecuada que permanezca estable a altas temperaturas incluso en presencia de tales especies reactivas.

#### Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la producción de gasolina pobre en benceno (contenido de benceno inferior al 0,4% en peso) mediante recuperación de benceno de alta pureza (pureza superior al 97% en peso) a partir de una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno que contiene peróxidos orgánicos en la fracción de alimentación que comprende benceno en el intervalo de 10-30% en peso e hidrocarburos no aromáticos de punto de ebullición cercano que tienen un intervalo de ebullición de 40 a 90°C en el intervalo de 70-90% en peso junto con impurezas tales como peróxidos orgánicos, se procesa en una operación de destilación extractiva (ED) usando un disolvente selectivo aromático seleccionado del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-formil-morfolina (NFM) y di-metil-formamida (DMF) en combinación con un codisolvente, en donde el codisolvente es agua, y dicho proceso comprende las etapas de:

- a) añadir el disolvente selectivo aromático precalentado junto con un codisolvente y una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno en la mezcla de disolventes para alimentar una relación en peso comprendida entre 1 y 10, más preferentemente entre 2,0 y 6,0, en una columna de destilación extractiva en la que la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno entra en la columna ED en la sección media y el disolvente junto con el codisolvente entra en la columna en la sección superior;
- b) mantener la temperatura del intercambiador de calor de ED en el rango de 140°C a 185°C seguido por la

recuperación de la corriente de gasolina pobre en benceno (fase refinada) (contenido de benceno inferior al 0,4% en peso) como el producto superior y la fase disolvente cargada de benceno (fase del extracto) como el producto inferior;

5 c) separar el solvente de la fase del extracto como se obtuvo en la etapa (b) en una columna de recuperación de disolvente (SRC) para obtener disolvente libre de benceno a partir del fondo y del benceno (con pureza superior al 97% en peso) de la parte superior de la SRC.

10 En la presente invención, se obtiene la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno de una unidad de craqueo catalítico fluidizada de una refinería de petróleo directamente sin ningún tratamiento previo.

En la presente invención, la porción no aromática de la mezcla de hidrocarburos contiene al menos una olefina, una diolefina (que incluye diolefinas conjugadas), un nafteno, una parafina y una isoparafina.

15 En otra realización de la presente invención, las impurezas comprenden uno o más metales (a nivel de ppb), oxigenatos (1-400 ppm), cloruros (0,1-3 ppm), azufre (100-700 ppm), nitrógeno (0,6-14 ppm) y peróxidos orgánicos (índice de peróxido 20-50 milimoles/litro). En otra realización más de la presente invención, las impurezas de los peróxidos orgánicos mencionadas pueden venir junto con la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (que se genera en unidades de proceso corriente arriba o recipientes de almacenamiento) o pueden generarse *in situ* bajo las condiciones de operación severas de destilación extractiva (ED).

20 En aún otra realización de la presente invención, el sistema disolvente (disolvente junto con codisolvente) separado en SRC es totalmente reutilizable/reciclable.

25 En aún otra realización de la presente invención, el codisolvente usado está en combinación con el disolvente en el intervalo de 0,5 a 6% en peso del sistema disolvente total.

30 En aún otra realización de la presente invención, la relación en peso del sistema disolvente (disolvente junto con el codisolvente) con respecto a la alimentación está en el intervalo de 1 a 10, y más preferiblemente de 2 a 6.

35 En aún otra realización de la presente invención, se usa un depurador de la sección del extracto (ESS) para eliminar el benceno disuelto en el agua del decantador superior de SRC y posteriormente usar esta agua del fondo de ESS para lavar la fase de refinación.

En aún otra realización de la presente invención, se utiliza un depurador de la sección de refinado (RSS) para eliminar los hidrocarburos no aromáticos disueltos en el agua del decantador superior de ED y el agua libre de hidrocarburos del fondo de RSS se dirige al generador de vapor y se introduce como vapor de arrastre en la SRC.

40 En aún otra realización de la presente invención, la relación en peso del reflujo con respecto al producto final de gasolina pobre en benceno de la ED es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 2:1.

45 En aún otra realización de la presente invención, la gasolina pobre en benceno producida tiene peróxidos orgánicos despreciables (índice de peróxido < 3 milimoles/litro) incluso aunque se procesa una alimentación con alto contenido de peróxido (índice de peróxido mayor a 30 milimoles/litro) resultando en un ahorro del uso de antioxidantes en el depósito de gasolina.

50 En aún otra realización de la presente invención, la recuperación del benceno obtenido es más del 98% en peso basado en el contenido de benceno de la gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno.

En aún otra realización de la presente invención, la pureza del benceno obtenido en el producto del extracto final es mayor al 97% en peso.

55 En aún otra realización de la presente invención, el disolvente junto con el codisolvente usados permanecen estables y son capaces de procesar dicha materia prima hidrocarbonada incluso en presencia de impurezas altamente reactivas dentro del sistema y donde las impurezas de interés son principalmente peróxidos orgánicos.

60 En aún otra realización de la presente invención, hay productos de degradación/polimerización/corrosión insignificantes en cualquier sección de la columna de destilación extractiva, la columna de recuperación de disolvente, incluso en el intercambiador de calor, que funcionan con temperaturas de hasta 185°C en presencia de impurezas especialmente peróxidos orgánicos mientras se procesa la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno con dicha combinación de disolventes.

65 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la configuración de laboratorio de un sistema de columna Older Shaw para realizar los procesos

de columna de ED. Una columna de 25 mm de diámetro interno que tiene 50 placas de criba está equipada con un condensador de reflujo para enfriar los vapores del producto que salen en la parte superior y un intercambiador de calor que consiste en un matraz de fondo redondo calentado eléctricamente de 1 litro de capacidad en la parte inferior. Se añade gasolina craqueada catalíticamente sin procesada concentrada en benceno después de precalentamiento a esta columna en la placa 40 desde la parte superior y se introduce el sistema disolvente (disolvente junto con el codisolvente) después precalentamiento en la parte superior de la columna. Las velocidades de flujo del sistema de disolvente y el hidrocarburo alimentado a la columna ED se ajustaron para mantener el sistema disolvente deseado para alimentar la relación en peso. La columna funciona a una relación de reflujo en el intervalo de 0,4 a 2,0. Después de alcanzar el estado estable (típicamente toma alrededor de 3-6 horas), se registran las condiciones de operación tales como temperatura, presión, velocidades de flujo y se extrae una pequeña muestra tanto del depósito del destilado superior como del intercambiador de calor y se prepara para el análisis de componentes.

La Figura 2 ilustra una configuración de matraz de fondo redondo de tres bocas para estudiar la estabilidad térmica y oxidativa de los sistemas disolventes (disolvente junto con un codisolvente). La configuración consta de un matraz de fondo redondo de tres bocas calentado sobre una placa termostática capaz de proporcionar calor hasta 300°C. La mezcla de alimentación que consiste en diversas proporciones de sistemas disolventes (disolvente junto con un codisolvente) y alimentación de hidrocarburos, se toma dentro del matraz y se calienta durante tres horas junto con una agitación constante hasta una temperatura máxima de 190°C.

La Figura 3 ilustra gráficamente el proceso de destilación extractiva de acuerdo con la presente invención. La alimentación, la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (que ebulle en el intervalo de 40°C a 90°C) que contiene una mezcla de benceno, olefinas, diolefinas (incluidas las diolefinas conjugadas), hidrocarburos no aromáticos tales como naftenos, parafinas, isoparafinas junto con impurezas como oxigenatos, metales, cloruros, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados y peróxidos orgánicos se introduce a través de la línea 1 en la porción media de una columna C-01 de ED de múltiples etapas a través del precalentador de alimentación E-01 que está utilizando el sistema disolvente circulante (disolvente junto con el codisolvente) como la corriente 21 caliente.

El producto de cabeza de la columna C-01 de ED enriquecido en olefinas e hidrocarburo o hidrocarburos no aromáticos y pobre en benceno se pasa a través de la línea 3 y se condensa en el enfriador de aire E-04 y el enfriador de ajuste fino E-05 para producir una corriente 5 superior condensada que se alimenta al tambor V-01 superior. Una parte del hidrocarburo de V-01 puede devolverse a la columna C-01 de ED como reflujo a través de la línea 6, mientras que el producto de gasolina pobre en benceno puede ser enviada al almacenamiento de gasolina o a otras unidades de procesamiento a través de la línea 7.

Adicionalmente, una parte de la corriente de agua de la carga inicial V-01 se puede usar como reflujo en C-01 a través de la línea 6-A. La relación en peso de dicho reflujo con respecto a dicho producto de cabeza es de aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 2:1. El agua de la carga inicial V-01 que contiene trazas de hidrocarburos disueltos y disolvente se pasa al depurador de la sección de refinado (RSS) C-02 a través de la línea 8. La corriente 10 de cabeza, que comprende hidrocarburos, de C-02 se mezcla con la corriente 3 del vapor de cabeza C-01 y la corriente mixta 3-A se envía al enfriador E-04 de aire y la corriente 11 inferior, se lleva al generador E-14 de vapor. El sistema disolvente circulante (disolvente junto con el codisolvente) se agrega a la columna C-01 de ED a través de la línea 2. Una porción del sistema disolvente circulante (disolvente junto con el codisolvente) también se puede agregar a la columna C-01 de ED a través de la línea 2-A.

La corriente 9 inferior de la columna C-01 de ED se alimenta a otra columna C-03 de destilación (usualmente denominada columna de recuperación de disolvente (SRC)). Esta corriente 12 de cabeza de SRC se condensa en el condensador E-10 y un enfriador de ajuste fino E-11 y se enrutó al tambor V-02 de cabeza a través de la línea 14. Una porción del extracto rico en benceno del tambor V-02 de cabeza puede ser retornado a través de la línea 15 como reflujo a la columna C-03 y el resto puede ser enviado al almacenamiento como extracto (producto), es decir, benceno de alta pureza, a través de la línea 16 o a cualquier otra unidad de procesamiento.

Además, una parte de la corriente de agua de la carga inicial V-02 también se puede usar como reflujo en C-03 a través de la línea 15-A y el resto del agua puede ser enviada al depurador de la sección del extracto (ESS) C-04 a través de la línea 17. La relación en peso de dicho reflujo con respecto a dicho producto de cabeza es de aproximadamente 0,6:1 hasta aproximadamente 5:1.

El agua de la carga inicial V-02 que contiene trazas de hidrocarburos ricos en benceno disuelto y disolvente se pasa al depurador de la sección del extracto (ESS) C-04 a través de la línea 17. La corriente 22 de cabeza, que comprende principalmente hidrocarburos ricos en benceno, de C-04 se mezcla con la corriente 12 de vapor de cabeza C-03 y la corriente 12-A mixta se envía al enfriador de aire E-10 y la corriente 18 inferior 1, que está libre de hidrocarburos y disolvente, se lleva a la sección de cabeza de ED, donde se mezcla con la corriente 4 procedente de E-04 con el fin de lavar los hidrocarburos de refinado y hacerlos libres de disolvente. La corriente 4-A mixta se envía al enfriador E-05 de ajuste fino. La corriente 13 enfriada de E-10 se envía posteriormente al enfriador E-11 de ajuste fino antes de ser alimentada a V-02 como la corriente 14.

El vapor, generado usando la corriente inferior de RSS en E-14, se inyecta a la columna C-03 a través de una línea

19 separada en la parte inferior de la columna C-03. La corriente 20 del sistema disolvente circulante (solvente junto con codisolvente) del fondo de la columna (C-03) de recuperación de disolvente se envía al intercambiador E-06 del lado de ED y al intercambiador de calor (E-01) de disolvente pobremente alimentado a través de la línea 21 y el enfriador E-02 de ajuste fino. Finalmente, este sistema disolvente circulante (disolvente junto con codisolvente) después del intercambio de calor se alimenta a la columna C-01 de ED a través de la línea 2.

E-03, E-08, E-09, E-13 son los intercambiadores de calor de las columnas C-01, C-02, C-03 y C-04, respectivamente.

#### 10 Descripción detallada de la invención

La expresión "mezcla disolvente", "disolvente junto con codisolvente" y "sistema disolvente" se han usado indistintamente en la memoria descriptiva.

15 La presente invención proporciona un proceso confiable para la producción de gasolina pobre en benceno (contenido de benceno menor que 0,4% en peso) mediante la recuperación de benceno de alta pureza (pureza superior al 97% en peso) a partir de la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno por destilación extractiva. Dicha fracción de gasolina se obtiene (sin ningún tratamiento previo) de una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de una refinería de petróleo. Dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar, concentrada en benceno, comprende benceno e hidrocarburos no aromáticos de punto de ebullición cercanos, tales como parafinas, isoparafinas, olefinas, diolefinas (incluidas las diolefinas conjugadas) y naftenos junto con impurezas que contienen, pero no están limitadas a oxigenatos, metales, cloruros, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados y peróxidos orgánicos.

25 La fracción de gasolina catalíticamente sin procesar concentrada en benceno utilizada en esta invención debería tener preferiblemente un intervalo de ebullición de 40°C hasta aproximadamente 90°C.

Preferiblemente, el contenido de benceno en la alimentación puede ser de aproximadamente 5 a 40% en peso (más preferiblemente aproximadamente 10-30% en peso), y el correspondiente contenido de hidrocarburo no aromático es aproximadamente de 60-95% en peso (más preferiblemente aproximadamente de 70 -90% en peso).

35 Ejemplos no limitantes de hidrocarburos olefínicos en la alimentación son ciclopenteno, 2-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-etil-1-buteno, trans-3-hexeno, trans-2-hexeno, 4-metilciclopenteno, 3-metil-cis-2-penteno, 3-metilciclopenteno, cis-2-hexeno, 2-metil-2-penteno, 2,3,3-trimetil-1-buteno, 4-metil-1-hexeno, trans-3-hepteno y diolefinas tales como 2,3-pentadieno, cis, trans-2,4-hexadieno, similares y sus mezclas.

40 Ejemplos no limitantes de hidrocarburos saturados (parafinas e isoparafinas) en la alimentación son N-pentano, 2-metil-butano, N-hexano, N-heptano, 2,3-dimetil-butano, 2-metil-pentano, 3-metil-pentano, 2,2,3-trimetilbutano, 3,3-dimetil pentano, 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 3-metilhexano, 3-etilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2,2,4-trimetilpentano, similares y sus mezclas. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos cíclicos saturados (naftenos) en la alimentación son ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, 1,1-dimetilciclopentano, cis-1,3-dimetilciclopentano, trans-1,3-dimetil ciclopentano, trans-1,2-dimetilciclopentano, cis-1,2-dimetilciclopentano, metilciclohexano, etilciclopentano, similares y sus mezclas.

45 Ejemplos no limitativos de dichas impurezas en la materia prima son uno o más metales (a nivel de ppb), oxigenatos (1-400 ppm), cloruros (0,1-3 ppm), azufre (100-700 ppm), nitrógeno (0,6-14 ppm) y peróxidos orgánicos (índice de peróxido de 20-50 milimoles/litro).

50 En la materia prima, las impurezas de peróxidos orgánicos mencionadas pueden venir junto con la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (que se genera en unidades de procesamiento corriente arriba o recipientes de almacenamiento) o se genera dentro del sistema *in situ* bajo las severas condiciones operativas de destilación extractiva (ED).

55 Los peróxidos orgánicos interactúan con las diolefinas (especialmente las diolefinas conjugadas) iniciando reacciones de polimerización debido a la autooxidación. Esta mezcla reactiva puede provocar la degradación del sistema disolvente (disolvente junto con un codisolvente), particularmente a las altas temperaturas encontradas en las operaciones de ED y SRC. Por lo tanto, en la presente invención, la elección del sistema disolvente adecuado (disolvente junto con codisolvente) que sea estable para esta alimentación de hidrocarburos particular en las condiciones operativas adecuadas para lograr el objetivo de la invención es la etapa nueva e inventiva.

60 Considerando los desafíos anteriores implicados en el desarrollo de un proceso económico y confiable para la producción de gasolina pobre en benceno (contenido de benceno inferior al 0,4% en peso) mediante recuperación de benceno de alta pureza (pureza superior al 97% en peso) a partir una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (que ebulle en el intervalo de 40°C a 90°C), se obtuvo dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (sin ningún tratamiento previo) a partir de una unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC) de una refinería de petróleo. La composición de dicha

fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno usada en el desarrollo del proceso se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Características de la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar (Alimentación)

Caracterización de la alimentación		
1	Destilación, ASTM, D86, % en vol.,	°C
	Punto inicial de ebullición (IBP)	48,0
	5%	67,2
	10%	67,5
	20%	67,6
	30%	68,0
	40%	68,3
	50%	68,6
	60%	69,3
	70%	69,9
	80%	70,9
	90%	72,6
	95%	74,6
	Punto final de ebullición (FBP)	91,8
Destilado (mL)	98,0	
Pérdidas (mL)	0,8	
Residuo (mL)	1,2	
Análisis del tipo de clase por GC, % en peso		
2	Monoolefinas	35,72
	Diolefinas C6	1,18
	Parafinas (Normal + Iso)	31,54
	Naftenos	17,47
	Benceno	14,09
3	Azufre total, ppm	108,1
4	Oxigenatos totales (EN-13132), ppm	208
5	Nitrógeno total, ppm	6,65
6	Cloruros totales, ppm	0,1
7	Metales , ppb	40
8	Índice de peróxido, milimoles/litro	36,75
9	Densidad kg/m <sup>3</sup> , a 20°C	725
10	Número de octano de investigación (RON)	87,0

5

Como se observa en la Tabla 1, dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno contiene olefinas junto con otros hidrocarburos e impurezas que ebullen en un intervalo estrecho de 40°C a 90°C. En vista de esta composición de alimentación y el estrecho intervalo de ebullición, se decidió utilizar destilación extractiva para la recuperación de benceno de esta existencia de alimentación mediante el uso de disolventes polares comúnmente utilizados tales como sulfolano, NMP, DMF y NFM.

10

Para empezar, se usó sulfolano, ya que es el disolvente más ampliamente usado para la recuperación aromática a partir de PG reformado o hidrogenado utilizando extracción con disolvente o destilación extractiva. La configuración de laboratorio para llevar a cabo la corrida de la columna de destilación extractiva (ED) se presenta en la Figura 1. Se usó la gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno como se muestra en la Tabla 1. Se mantuvo una relación de sistema disolvente con respecto al peso de alimentación de 3,0 en la columna de ED, donde el sistema disolvente utilizado fue una mezcla de sulfolano y agua (99,2:0,8% en peso).

A una temperatura del intercambiador de calor de aproximadamente 120°C, se observó que la mezcla en el intercambiador de calor comenzó a oscurecerse, y a alrededor de 125°C, se volvió negra. No hubo flujo de hidrocarburo en la parte superior y, por lo tanto, no se pudo retirar ninguna muestra de cabeza. La caída de presión a través de la columna ( $\Delta P$ ) aumentó de 25 mm a 40 mm de Hg. En esta etapa, el experimento tuvo que ser abortado. Después de desmontar la unidad, se observó material polimerizado negro espeso en las placas del tamiz de la columna y en la superficie interna del alambique intercambiador de calor. El sistema se lavó a fondo y la operación anterior se repitió de nuevo. Los mismos fenómenos mencionados anteriormente, se observaron nuevamente.

El producto polimerizado en el experimento anterior se retiró y se analizó. Se encontró que era el producto de degradación del sulfolano. Está bien documentado en la literatura que el sulfolano se descompone a temperatura superior a 180°C [Reporte final de asistencia y evaluación técnica del sulfolano, 1 de junio de 2010, Departamento de Alaska de Conservación del Medio Ambiente]. La anterior observación posiblemente se deba a la reacción de los peróxidos orgánicos y las diolefinas (especialmente los tipos conjugados) presentes en el sistema con sulfolano que conducen a la formación de productos de polimerización incluso a una temperatura tan baja como 125°C.

A partir de la observación anterior, se hizo pertinente encontrar un sistema disolvente estable (disolvente junto con el codisolvente) para procesar materias primas hidrocarbonadas que contienen una cantidad sustancial de diolefinas y peróxidos orgánicos. Los disolventes polares comercialmente utilizados, es decir, los sistemas de sulfolano, NMP, DMF y NFM, se sometieron a prueba rigurosamente para determinar su estabilidad térmica y oxidativa en presencia de la gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno de la Tabla 1.

Los estudios de estabilidad anteriores se llevaron a cabo usando la configuración experimental presentada en la Figura 2. Sulfolano, sulfolano (92% en peso) y 3-metil sulfolano (8% en peso), NMP (98% en peso) y agua (2% en peso), NFM (97% en peso) y agua (3% en peso), DMF (97% en peso) y agua (3% en peso) se mezclaron individualmente con gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno en una proporción de 3:1 en peso y se calentó.

No se observó coloración oscura de mezclas de alimentación o formación de depósitos con NMP acuoso, NFM acuoso y DMF acuoso; sin embargo, con sulfolano y una mezcla de sulfolano 3-metil sulfolano se observó una coloración negra con formación de depósitos a temperaturas tan bajas como 126°C. Las observaciones se resumen en la Tabla 2.

Las materias primas hidrocarbonadas de sistemas comerciales reales pueden tener una alta concentración de peróxidos y, además, los peróxidos también pueden generarse dentro del sistema de ED a altas temperaturas. Por lo tanto, los sistemas disolventes preseleccionados (NMP acuoso, NFM acuoso y DMF acuoso) mencionados anteriormente debían probarse también en cuanto a su estabilidad en medio rico en peróxido (materias primas con un índice de peróxido superior a 150 milimoles/litro). Los estudios de estabilidad térmica de los sistemas de disolventes anteriores (disolvente junto con codisolvente) se llevaron a cabo con una alimentación sintéticamente preparada que tiene un alto índice de peróxido (gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno + peróxidos orgánicos adicionales añadidos por separado) como se detalla más adelante (véase Ejemplo 4). Los resultados indicaron que estos sistemas disolventes permanecen térmicamente estables y no se degradan incluso con mezclas de alimentación que tienen un índice de peróxido tan alto como 158 milimoles/litro a las temperaturas que normalmente se encuentran en los sistemas de ED. Por lo tanto, con base en las observaciones de los ensayos de estabilidad térmica y oxidativa, se estableció que ciertos sistemas disolventes permanecen estables y pueden usarse en la operación de ED para procesar tal corriente de hidrocarburo cargada de peróxido.

Siguiendo con lo anterior, en el proceso de ED de la invención, se selecciona un disolvente selectivo aromático del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-formil-morfolina (NFM) y di-metil-formamida (DMF) en combinación con agua como codisolvente.

En este proceso, el sistema disolvente selectivo aromático precalentado (disolvente junto con el codisolvente) y la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno en la relación en peso comprendida entre 1 y 10, más preferiblemente entre 2,0 y 6,0, se tratan en una columna de destilación extractiva en la que la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno entra en la columna de ED en la sección media y el sistema disolvente (disolvente junto con el codisolvente) entra en la columna en la sección superior por debajo del punto de entrada del reflujo. La temperatura del intercambiador de calor de ED se mantiene en el intervalo de 140°C a 185°C.

La gasolina pobre en benceno (refinado) se recupera desde la parte superior de la ED, mientras que el producto inferior es la fase disolvente cargada con benceno (extracto).

5 La separación del sistema disolvente de la fase del extracto se lleva a cabo en una columna de recuperación del disolvente (SRC) para obtener un sistema disolvente libre de hidrocarburos del fondo y benceno (con una pureza superior al 97% en peso) de la parte superior de la SRC.

10 El codisolvente utilizado es agua en el intervalo de 0,5 a 6% en peso de la mezcla disolvente total. La relación entre el sistema disolvente y el peso de alimentación mantenida en la columna de ED está en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 6.

En el proceso, se proporciona un depurador de la sección del extracto (ESS) para eliminar el benceno disuelto en el agua del decantador superior de SRC y posteriormente el agua depurada se usa para lavar la fase de refinado.

15 En el proceso, se proporciona un depurador de la sección de refinado (RSS) para eliminar los hidrocarburos no aromáticos disueltos en el agua del decantador superior de ED. El agua libre de hidrocarburos del fondo de RSS se envía al generador de vapor para introducción como vapor de arrastre en la SRC.

20 En el proceso, la relación en peso del reflujo con respecto al producto final de gasolina pobre en benceno de la ED es de aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 2:1.

25 También en el proceso, la gasolina pobre en benceno producida tiene peróxidos orgánicos despreciables (índice de peróxido <3 milimoles/litro) incluso mientras procesa una alimentación con alto contenido de peróxido (índice de peróxido mayor a 30 milimoles/litro). Esto, a su vez, reduciría el consumo de aditivos antioxidantes que tradicionalmente se agregan a la gasolina.

30 En el proceso, la recuperación del benceno es más de 98% en peso (basado en el contenido de benceno de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno) junto con una pureza de más del 97% en peso.

En dicha invención, el sistema disolvente (disolvente junto con el codisolvente) utilizado permanece estable y es capaz de procesar dicha materia prima hidrocarbonada incluso en presencia de impurezas altamente reactivas dentro del sistema y en el que las impurezas de preocupación son principalmente peróxidos orgánicos.

35 Además, en la presente invención, existe un producto de degradación/polimerización/corrosión despreciable en cualquier sección de la columna de destilación extractiva o en la columna de recuperación de disolvente, incluso en sus intercambiadores de calor, que funcionan a temperaturas tan altas como 185°C en presencia de impurezas, especialmente peróxidos orgánicos mientras se procesa la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno y la combinación disolvente/codisolvente, asegurando así una operación confiable.

#### Ejemplos

45 Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y, por lo tanto, no deben interpretarse para limitar el alcance de la invención.

La materia prima utilizada en estos ejemplos es una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno (que ebulle en el intervalo de 40°C - 90°C) como se describe en la Tabla 1.

50 Ejemplo 1: Proceso de ED de alimentación con sulfolano y agua (99,2: 0,8) % en peso

- Alimentación: fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno, según la composición detallada proporcionada en la Tabla 1
- Sistema disolvente: mezcla de sulfolano y agua (99,2: 0,8) % en peso
- 55 ▪ Configuración experimental de acuerdo a la Figura 1
- Relación en peso del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,0
- Índice de reflujo de 0,6 v/v (Índice de reflujo = tasa de reflujo/tasa de producto)

60 A la temperatura del intercambiador de calor de aproximadamente 120°C, se observó que la mezcla en el intercambiador de calor comenzó a oscurecerse, y alrededor de 125°C se volvió negra. No hubo flujo de hidrocarburo en la parte superior y, por lo tanto, no se pudo retirar ninguna muestra de cabeza. La caída de presión a través de la columna ( $\Delta P$ ) aumentó de 25 mm a 40 mm Hg. En esta etapa, el experimento tuvo que ser abortado. Después de desmontar la unidad, se observó material polimerizado negro espeso en las placas de tamiz de la columna y en la superficie interna del alambique intercambiador de calor.

65 Ejemplo 2: Proceso de ED de alimentación con sulfolano y agua (99,2: 0,8) % en peso - repetición

Con base en las observaciones en el Ejemplo 1, se decidió repetir el proceso de ED usando el mismo sistema de disolvente y de alimentación (Sulfolano y agua (99,2: 0,8 % en peso)). El aparato completo descrito en la Figura 1 se lavó a fondo para eliminar el material polimerizado y se repitió nuevamente el proceso anterior. Se observaron nuevamente los mismos fenómenos de polimerización que los mencionados anteriormente en el Ejemplo-1. Los productos polimerizados en los experimentos anteriores se retiraron y analizaron. Se descubrió que estos eran productos de degradación del sulfolano. Está bien documentado en la literatura que el sulfolano presenta descomposición a temperaturas superiores a 180°C [Reporte final de asistencia y evaluación técnica del sulfolano, 1 de junio de 2010, Departamento de Alaska de Conservación del Medio Ambiente]. La observación anterior posiblemente se deba a la reacción de los peróxidos orgánicos y diolefinas (especialmente tipos conjugados) presentes en la alimentación con sulfolano que ha llevado a la formación de productos de polimerización incluso a una temperatura tan baja como 125°C.)

Ejemplo 3: Procesos de estabilidad térmica por lotes

A partir de la observación anterior, se hizo pertinente encontrar un sistema disolvente estable (disolvente junto con un codisolvente) para procesar materias primas hidrocarbonadas que contienen una cantidad sustancial de diolefinas y peróxidos orgánicos. Los disolventes polares utilizados comercialmente, es decir, los sistemas de sulfolano, NMP, DMF y NFM, se sometieron a prueba rigurosamente para determinar su estabilidad térmica y oxidativa en presencia de la gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno de la Tabla 1.

Los estudios de estabilidad se llevaron a cabo usando la configuración experimental como se presenta en la Figura 2. Sulfolano, sulfolano (92% en peso) y 3-metil sulfolano (8% en peso), NMP (98% en peso) y agua (2% en peso), NFM (97% en peso) y agua (3% en peso), DMF (97% en peso) y agua (3% en peso) se mezclaron individualmente con una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno en una proporción de 3:1 en peso y se calentó.

No se observó coloración oscura de las mezclas de alimentación o formación de depósitos con NMP acuoso, NFM acuoso y DMF acuoso; sin embargo, con sulfolano y una mezcla de sulfolano y 3-metil sulfolano se observó una coloración negra con formación de depósitos a temperaturas tan bajas como 126°C. Estas observaciones se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Estudios de estabilidad térmica con materia prima craqueada catalíticamente sin procesar en benceno (alimentación) y sistemas disolventes bajo atmósfera de nitrógeno

Mezcla de sistemas disolventes con alimentación					
Sistema disolvente	Sulfolano	Sulfolano 3-metil-sulfolano (92:8 % en peso)	NMP-agua (98:2 % en peso)	NFM-agua (97:3 % en peso)	DMF-agua (97:3 % en peso)
Observación de color y depósitos una mezcla de alimentación sistema disolvente					
Observaciones	Negro después de 126°C	Negro después de 128°C	No negro (180°C)	No negro (180°C)	No negro (150°C)

Nota: Las observaciones del Ejemplo 3 resaltan el hecho de que el sulfolano o los sistemas basados en sulfolano se vuelven inestables en presencia de peróxidos y diolefinas a temperaturas elevadas

Sin embargo, los sistemas disolventes basados en NFM acuoso, NMP acuoso y DMF acuoso funcionan con dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno que contiene una cantidad sustancial de peróxido y diolefinas y no se degradan.

Para establecer la estabilidad de NMP acuoso, incluso en presencia de un contenido de peróxido muy alto en la gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno, se llevó a cabo un experimento como se detalla en el Ejemplo 4 a continuación.

Ejemplo 4: estabilidad del sistema disolvente en un ambiente rico en peróxido

- Alimentación: fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno, según la composición detallada que figura en la Tabla 1
- Sistema disolvente: Mezcla de disolvente y agua (97,9: 2,1% en peso)
- Configuración experimental según la Figura 2
- Disolventes probados: NMP, NFM, DMF
- Relación en peso del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,0.

Se añadió a la alimentación peróxido orgánico extra (hidroperóxido de butilo terciario, TBHP). El análisis de la alimentación preparada indicó un índice de peróxido de alrededor de 158 milimoles/litro. El experimento se llevó a

cabo usando una configuración de laboratorio como se ilustra en la Figura 2. Los sistemas disolventes NMP acuoso, NFM acuoso y DMF acuoso se calentaron individualmente con la mezcla de alimentación (fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno y TBHP adicional) continuamente durante tres horas hasta 190°C, 190°C y 150°C, respectivamente. Ninguna de las mezclas produjo depósitos en el sistema.

Además, la mayoría de los peróxidos permanecieron en la fase de disolvente ya que se encontró que el índice de peróxido de los hidrocarburos destilados era de 2,58, 2,65 y 2,75 milimoles/litro para los respectivos sistemas disolventes.

Ejemplo 5: Proceso de ED de alimentación con NMP y agua (99,2: 0,8) % en peso

- Alimentación: fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno, según la composición detallada que figura en la Tabla 1
- Sistema disolvente: mezcla de NMP y agua (99,2: 0,8% en peso)
- Configuración experimental según la Figura 1
- Relación en peso del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,58
- Relación de reflujo 0,6 v/v.
- Presión superior de columna – 0,93 atm, presión inferior de columna – 0,96 atm
- Temperatura del intercambiador de calor de columna - 180°C

El aparato utilizado se ilustra en la figura 1 y se ha detallado en la sección previa. Dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno después del precalentamiento se agrega a la columna de destilación en la placa 40 desde la parte superior y el sistema disolvente como se definió anteriormente después de que se introduce precalentamiento en la parte superior de la columna. Las velocidades de flujo del sistema disolvente y la alimentación de hidrocarburos se ajustaron para mantener la relación en peso deseada del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,58. La columna funciona a una relación de reflujo de 0,6 volúmenes por volumen. Después de alcanzar un estado estacionario que duró aproximadamente 3 horas, se logró una temperatura del intercambiador de calor de 180°C. A lo largo de todo el proceso de operación normal, se observó el funcionamiento normal con límites aceptables de caída de presión a lo largo de la columna. No se observaron depósitos en el sistema ni hubo ninguna decoloración significativa del sistema.

Se extrajo una pequeña muestra de destilado superior y de extracto inferior del intercambiador de calor de la columna de ED. El extracto del intercambiador de calor inferior de ED se destiló por separado en una columna de recuperación de disolvente (SRC) para recuperar la porción de hidrocarburo rica en benceno (dejando libre de disolvente) en la parte superior.

La composición de la porción de hidrocarburo del producto superior e inferior de la columna de ED se proporciona en la Tabla 3.

Los resultados indican que la pureza de benceno alcanzada en el producto aromático final rico en benceno es 98,07% en peso, mientras que el contenido de benceno de la gasolina pobre en benceno es 0,05% en peso. La recuperación de benceno en el extracto (con respecto a la alimentación) es de 99.69%.

Tabla 3: Composición de refinado libre de disolvente y extracto libre de disolvente en el proceso de ED de alimentación con NMP y agua (99,2: 0,8) % en peso

Componentes	Refinado (libre de disolvente)	Extracto (libre de disolvente)
	Masa %	Masa %
Monoolefinas	42,01	0,51
Diolefinas C6	0,85	1,17
Parafinas (Normal + Iso)	36,42	0,25
Naftenos	20,67	0,00
Benceno	0,05	98,07
Total	100,00	100,00
Recuperación de benceno (%)	--	99,69

La pureza anterior de benceno en el extracto puede lograrse quizás también a temperaturas más bajas, optimizando la selectividad y la capacidad del sistema disolvente. En vista de esto, se llevaron a cabo varios experimentos; algunos se ilustran a continuación.

Ejemplo 6: Proceso de ED de alimentación con NMP y agua (97,8: 2,2) % en peso

- Alimentación: fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno, según la composición detallada que figura en la Tabla 1
- Sistema solvente: mezcla de NMP y agua (97,8: 2,2) % en peso
- Configuración experimental según la Figura 1.
- Relación en peso del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,55
- Relación de reflujo 0,6 vivo
- Presión superior de columna - 0,93 atm, presión inferior de columna - 0,96 atm
- Temperatura del intercambiador de calor de la columna - 160°C

El aparato utilizado se ilustra en la Figura 1 y se ha detallado en la sección previa. Dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno después del precalentamiento se agrega a la columna de destilación en placa 40 desde la parte superior y el sistema disolvente como se definió anteriormente después de que se introduce precalentamiento en la parte superior de la columna. Las velocidades de flujo del sistema disolvente y la alimentación de hidrocarburos se ajustaron para mantener la relación en peso deseada del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,55. La columna funciona a una relación de reflujo de 0,6 volúmenes por volumen. Después de alcanzar un estado estacionario que duró aproximadamente 3 horas, se logró una temperatura del intercambiador de calor de 160°C. A lo largo de todo el proceso, normal de operación se observaron límites aceptables de caída de presión a lo largo de la columna. No se observaron depósitos en el sistema ni hubo ninguna decoloración significativa del sistema.

Se extrajo una pequeña muestra de destilado superior y de extracto inferior del intercambiador de calor de la columna de ED. El extracto del intercambiador de calor inferior de ED se destiló por separado en una columna de recuperación de disolvente (SRC) para recuperar la porción de hidrocarburo rica en benceno (dejando libre de disolvente) en la parte superior.

La composición de la porción de hidrocarburo del producto superior e inferior de la columna de ED se proporciona en la Tabla 4.

Los resultados indican que la pureza de benceno alcanzada en el producto aromático final rico en benceno es del 97,92% en peso, mientras que el contenido de benceno de la gasolina pobre en benceno es de 0,02% en peso. La recuperación de benceno en el extracto (con respecto a la alimentación) es de 99,87%.

Tabla 4: Composición de refinado libre de disolvente y extracto libre de disolvente en el proceso de ED de alimentación con NMP y agua (97,8:2,2) % en peso

Componentes	Refinado (libre de disolvente)	Extracto (libre de disolvente)
	% en Masa	% en Masa
Monoolefinas	41,20	0,40
Diolefinas C6	0,42	1,43
Parafinas (Normal + Iso)	38,07	0,24
Naftenos	20,29	0,01
Benceno	0,02	97,92
Total	100,00	100,00
Recuperación de benceno (%)	--	99,87
Azufre total, ppm	3,1	628,6

Los resultados anteriores indican que el mayor contenido de agua en el sistema disolvente reduce la temperatura del intercambiador de calor, pero aún proporciona una alta pureza del producto benceno.

Ejemplo 7: proceso de ED de alimentación con NMP y agua (94,9:5,1) % en peso

- Alimentación: fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno, según la composición detallada que figura en la Tabla 1
- Sistema disolvente: mezcla de NMP y agua (94,9:5,1) % en peso.
- Configuración experimental según la Figura 1
- Relación en peso del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,01
- Relación de reflujo 0,6 v/v.

- Presión superior de columna - 0,93 atm, presión inferior de columna - 0,96 atm
- Temperatura del intercambiador de calor de la columna - 145°C

5 El aparato utilizado se ilustra en la Figura 1 y se ha detallado en la sección previa. Dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno después del precalentamiento se agrega a la columna de destilación en la placa 40 desde la parte superior y el sistema disolvente como se definió anteriormente después de que se introduce precalentamiento en la parte superior de la columna. Las velocidades de flujo del sistema disolvente y la alimentación de hidrocarburos se ajustaron para mantener la relación en peso deseada del sistema disolvente con respecto a la alimentación de 3,01. La columna funciona a una relación de reflujo de 0,6 volúmenes por volumen. Después de alcanzar un estado estacionario que duró aproximadamente 3 horas, se logró una temperatura del intercambiador de calor de 145°C. A lo largo de todo el proceso normal de operación se observaron límites aceptables de caída de presión a lo largo de la columna. No se observaron depósitos en el sistema ni hubo ninguna decoloración significativa del sistema.

15 Se extrajo una pequeña muestra de destilado superior y de extracto inferior del intercambiador de calor de la columna de ED. El extracto del intercambiador de calor inferior de ED se destiló por separado en una columna de recuperación de disolvente (SRC) para recuperar la porción de hidrocarburo rica en benceno (dejando libre de disolvente) en la parte superior.

20 La composición de la porción de hidrocarburo del producto superior e inferior de la columna de ED se proporciona en la Tabla 5.

Los resultados indican que la pureza de benceno alcanzada en el producto aromático final rico en benceno es del 97,33% en peso, mientras que el contenido de benceno de la gasolina pobre en benceno es de 0,16% en peso. La recuperación de benceno en el extracto (con respecto a la alimentación) es de 99,03%.

Tabla 5: Composición de refinado libre de disolvente y extracto libre de disolvente en el proceso de ED de alimentación con NMP y agua (94,9: 5,1) % en peso

Componentes	Refinado (libre de disolvente)	Extracto (libre de disolvente)
	Masa %	Masa %
Monoolefinas	41,90	0,24
Diolefinas C6	1,01	2,20
Parafinas (Normal + Iso)	37,18	0,22
Naftenos	19,75	0,01
Benceno	0,16	97,33
Total	100,00	100,00
Recuperación de benceno (%)	---	99,0

30 Como se observa a partir de los ejemplos 5, 6 y 7 anteriores, se puede lograr una alta pureza de benceno incluso a temperaturas de intercambiador de calor inferiores optimizando el contenido de agua en el sistema disolvente, y sintonizando el sistema disolvente con la relación en peso de alimentación. Las bajas temperaturas del intercambiador de calor reducen los costos de operación mediante el uso de un bajo costo de utilidad y/o resultan en un menor costo de capital debido a un  $\Delta T$  más alto entre el medio de calentamiento y la temperatura del intercambiador de calor.

De este modo, se ha logrado menos de 0,4% en peso de benceno en el producto de gasolina pobre en benceno mientras se alcanza una pureza de benceno mayor que 97% en peso en el producto rico en benceno.

#### 40 Ventajas de la invención

Los procesos existentes en la industria de los hidrocarburos eliminan el benceno saturándolo mediante hidrogenación, lo que da como resultado la disminución del índice de octano debido a la saturación de olefinas y la pérdida de valioso benceno. Varios otros métodos alternativos también se han desarrollado para reducir el benceno en la gasolina craqueada, como los que se mencionan a continuación.

El proceso mencionado en la patente de Estados Unidos No. 7.501.549 incluye eterificación, separación, tratamiento con agua y extracción con disolvente para recuperar benceno y éteres de isoolefinas.

El proceso mencionado en la patente de Estados Unidos No. 8.143.466 incluye alquilación usando alcohol y éter para la alquilación parcial de benceno. Se requiere el lavado con agua de la corriente de hidrocarburos para recuperar el alcohol y el éter que no han reaccionado, que requieren adicionalmente etapas de recuperación de alcohol y éter y consumen mucha energía para su reutilización.

5 Los procesos conocidos son complejos, que implican un número de etapas y agentes químicos externos (alcohol, éter, hidrógeno, catalizadores patentados, etc.) con recuperación pobre o nula de benceno y consumen mucha energía.

10 El proceso mencionado en nuestra solicitud de patente incluye solo dos etapas de separación (destilación de extracción seguida de recuperación de solvente) sin la necesidad de una etapa de hidrogenación previa para saturar diolefinas/olefinas, lo que lo hace muy simple, eficiente en el consumo de energía y económico.

15 Una ventaja adicional de nuestro proceso es que es simple de operar sin la necesidad de equipos costosos tales como calentadores de llama, eyectores de chorro de vapor o compresores. Este equipo no solo aumenta la inversión de capital, sino que también requiere un mantenimiento intensivo y un aumento en los gastos operativos. Dado que nuestro proceso no utiliza hidrógeno ni ninguna etapa de gran consumo de energía, es respetuoso con el medio ambiente y tiene una huella mínima de gases de efecto invernadero.

20 El disolvente amistoso para el medio ambiente y condiciones de operación suaves permiten el uso de material de construcción tradicional (MOC) tal como acero al carbono.

25 La recuperación de benceno es significativamente alta, es decir, más del 98% en peso de la materia prima de fracciones de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno y la pureza del benceno recuperado también es alta (más del 97% en peso). El proceso también proporciona simultáneamente una fracción de gasolina con menos de 0,4% en peso de benceno con retención del valor de octano.

30 El proceso también asegura una reducción sustancial en el contenido de peróxido en la fracción de gasolina tratada en comparación con la materia prima principal, lo que implica un menor consumo de aditivos antioxidantes en el depósito de gasolina.

35 La combinación de disolvente/codisolvente se puede adaptar para manejar cualquier concentración de benceno en la gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno. La combinación disolvente/codisolvente también se puede adaptar para que permanezca estable térmica y oxidativamente durante toda la operación, en todas las unidades implicadas, en todas las secciones, a todas las temperaturas prevalentes (incluso en el intercambiador de calor de ED o SRC).

40 En el proceso, hay productos de degradación/polimerización/corrosión despreciables en cualquier sección de la columna de destilación extractiva o en la columna de recuperación de disolvente, incluso en los respectivos intercambiadores de calor, que pueden operar a temperaturas tan altas como 185°C en presencia de impurezas altamente reactivas como los peróxidos orgánicos mientras se procesa la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de gasolina que tiene un contenido de benceno inferior al 0,4% en peso, involucrando el proceso la recuperación de benceno de alta pureza en el que el benceno de alta pureza tiene pureza superior al 97% en peso a partir de una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno que contiene peróxidos orgánicos en el que la fracción de alimentación que comprende benceno en el intervalo de 10-30% en peso e hidrocarburos no aromáticos de punto de ebullición cercano que tienen un intervalo de ebullición de 40 a 90°C en el intervalo de 70-90% en peso junto con impurezas tales como peróxidos orgánicos, se procesa en una operación de destilación extractiva (ED) usando un disolvente selectivo aromático seleccionado del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-formil-morfolina (NFM) y di-metil-formamida (DMF) en combinación con un codisolvente, en el que el codisolvente es agua, y dicho proceso comprende las etapas de:
- 5
- 10
- 15 a) añadir el disolvente selectivo aromático precalentado junto con un codisolvente y una fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno en la mezcla de disolvente para alimentar una relación en peso comprendida entre 1 y 10, en una columna de destilación extractiva en la que la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno entra en la columna de ED en la sección media y el disolvente junto con el codisolvente entra en la columna en la sección superior;
- 20 b) mantener la temperatura del intercambiador de calor de ED en el intervalo de 140°C a 185°C seguido por la recuperación de una fase refinada de una corriente de gasolina pobre en benceno que tiene un contenido de benceno inferior a 0,4 % en pesos como el producto superior y una fase del extracto de una fase disolvente cargada con benceno como el producto inferior;
- 25 c) separar el disolvente de la fase del extracto como se obtuvo en la etapa (b) en una columna de recuperación de disolvente (SRC) para obtener disolvente libre de benceno a partir del fondo y del benceno de alta pureza que tiene una pureza de más del 97% en peso de la parte superior de la SRC;
- 30 en el que dicha fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno se obtiene a partir de la unidad de craqueo catalítico fluidizado de la refinería de petróleo directamente sin ningún tratamiento previo; y en el que dicha porción no aromática de la mezcla de hidrocarburos contiene al menos una olefina, una diolefina (que incluye diolefinas conjugadas), un nafteno, una parafina y una isoparafina.
- 35 2. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dichas impurezas comprenden uno o más metales a nivel de ppb, 1-400 ppm de oxigenatos, 0,1-3 ppm de cloruros, 100-700 ppm de azufre, 0,6-14 ppm de nitrógeno y peróxidos orgánicos que tiene un índice de peróxido de 20-50 milimoles/litro.
- 40 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que las impurezas de peróxidos orgánicos mencionados pueden venir junto con la fracción de gasolina craqueada catalíticamente sin procesar concentrada en benceno generada en unidades de proceso corriente arriba o recipientes de almacenamiento o generarse dentro del sistema *in situ* bajo las severas condiciones de operación de destilación extractiva (ED).
- 45 4. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla de disolventes separada en SRC se recicla totalmente; y/o en el que la proporción en peso de mezcla disolvente con respecto a la alimentación está en el intervalo de 2 a 6.
- 50 5. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el codisolvente usado está en combinación con el disolvente en el intervalo de 0,5 a 6% en peso del sistema disolvente total.
- 55 6. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, comprende adicionalmente un depurador de la sección del extracto (ESS) para eliminar el benceno disuelto en el agua de un decantador de cabeza de SRC de la SRC y posteriormente usar el agua del fondo de ESS para lavar la fase de refinado.
7. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende además un separador de la sección de refinado (RSS) para eliminar los hidrocarburos no aromáticos disueltos en el agua de un decantador de cabeza de ED del intercambiador de calor de ED a partir de agua libre de hidrocarburos en el que el agua libre de hidrocarburos del fondo RSS se envía al generador de vapor y se introduce como vapor de arrastre en el SRC.

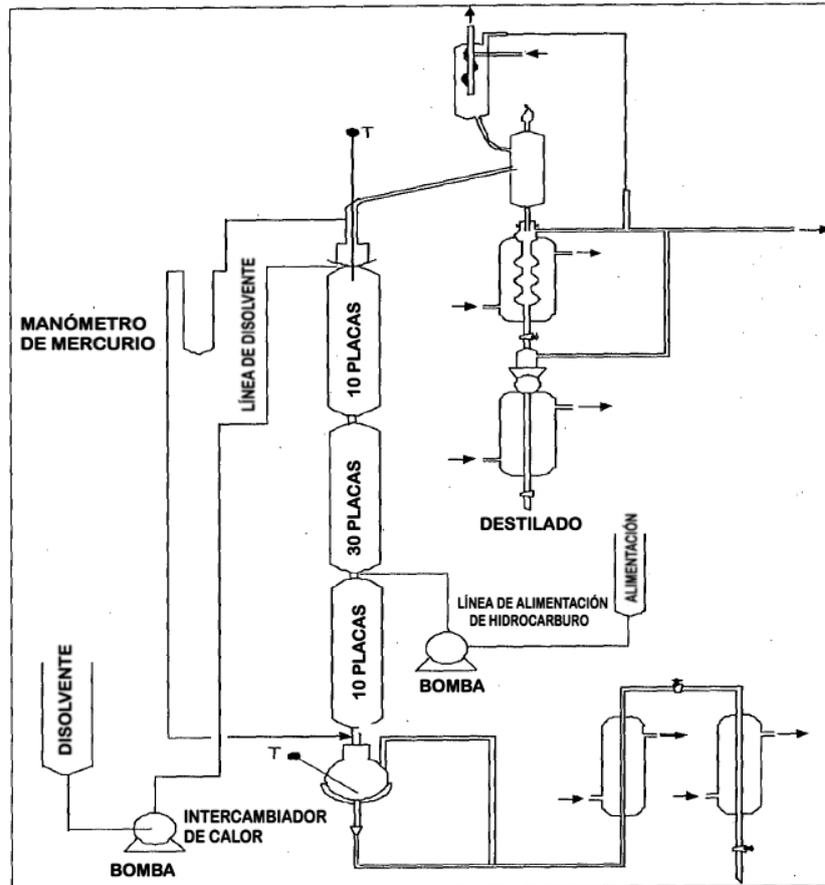


Figura 1

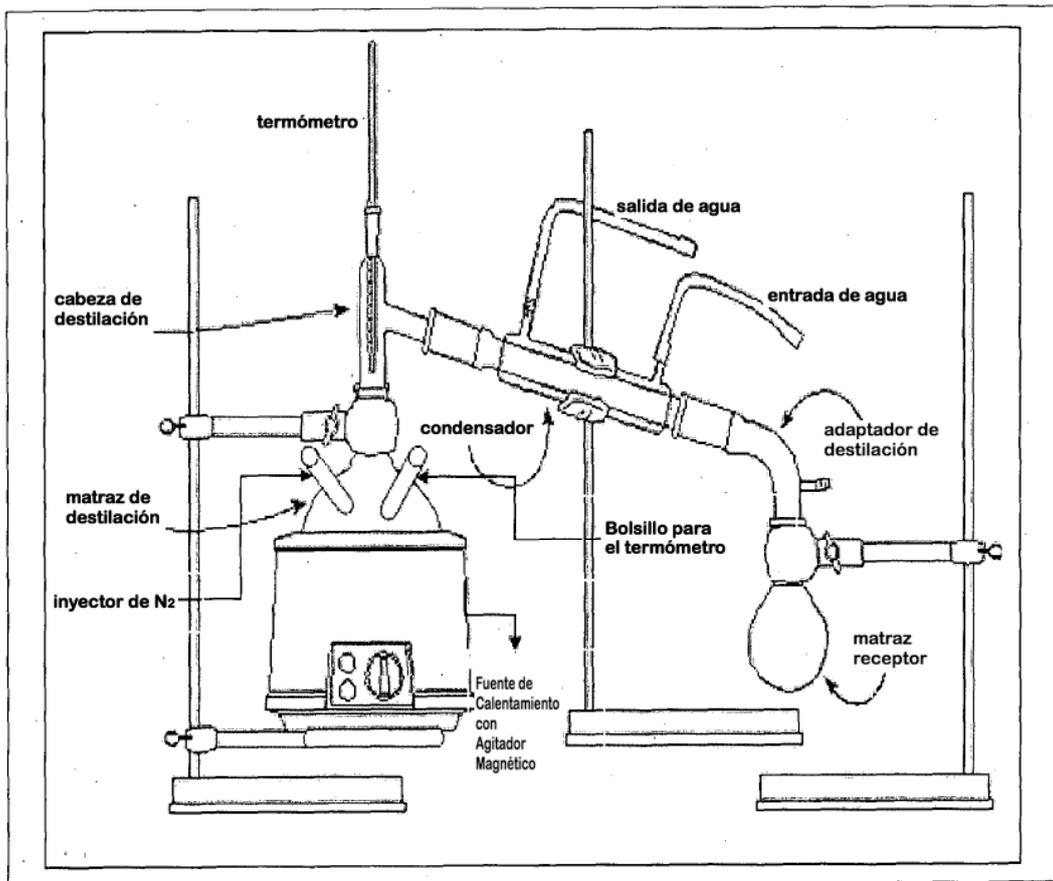


Figura 2

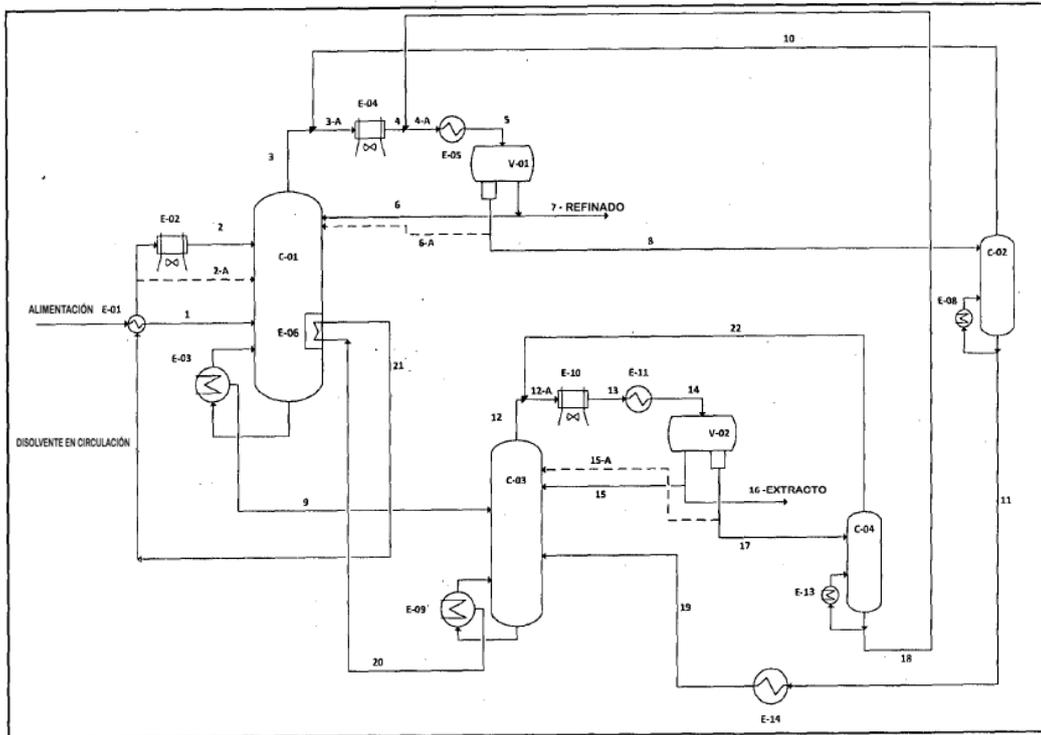


Figura 3