

AS: 83.869



REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA
DE INDUSTRIA
Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



00 81760

DE
DE
IN

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00091760 00000000

Folios: 34

Fecha (RD): 2000-11-30 16:57:05

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTE

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

GTC TECHNOLOGY CORPORATION

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Estados Unidos de América

Departamento o Estado

Texas

Ciudad

Houston

Dirección

(74) DATOS DEL APODERADO

RAMIRO CASTRO DUQUE

Nombre

Dirección

Cra 7 No. 16-56 Piso 9

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

Fu-Ming Lee, Joseph C. Gentry, Randi Wright

Mytcherley, Lucia Cretolu, Calambur Shyamkumar

Dirección y Domicilio

Katy, Texas, Houston, Texas, Belgrade, Montana,

Houston, Texas, Houston, Texas; (US) Respectivamente.

Identificación

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA GASOLINA

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒NO ☐

(33) País US

(32) Fecha 00-02-11

(31) No. Solicitud 60/182,022

US

00-10-12

09/696.889

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

C.10 G 7/08

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Suministrar un proceso para extraer compuestos de azufre de una corriente de hidrocarburos. En una realización preferida, el proceso incluye la destilación por extracción de una corriente de gasolina proveniente de una unidad de craqueo catalítico fluido para rechazar olefinas hacia una corriente de refinado, y simultáneamente extraer los compuestos de azufre a una corriente de extractos.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica

☐

Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C

☐

Recibo de la tasa respectiva \$608.000 (Recibo No. 70,420)

☒

Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada)

☐

Traducción oficial

☐

Capítulo descriptivo

☒

Dibujos, planos necesarios Informales

☒

Capítulo reivindicatorio

☒

Tarjeta archivo propietarios según formato

☒

Tarjeta archivo temático según formato

☐

Extracto para resumen o para publicación según formato

☐

Arte final 12 x 12 cms

☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD



FIRMA DEL APODERADO

CPB/aac
Noviembre 30, 2000

CC.170.322 de Btá. TP.No.1003 del C.S.J.

3

MIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00091760 00000000

Folios: 34

Fecha (NPD): 2000-11-30 16:57:05

Trasite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 70,420

FECHA : NOVIEMBRE 14 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOSOTA	050-00110-6	2794311	13,384,100.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
		TOTAL :	\$ 608,000.00

SOM: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

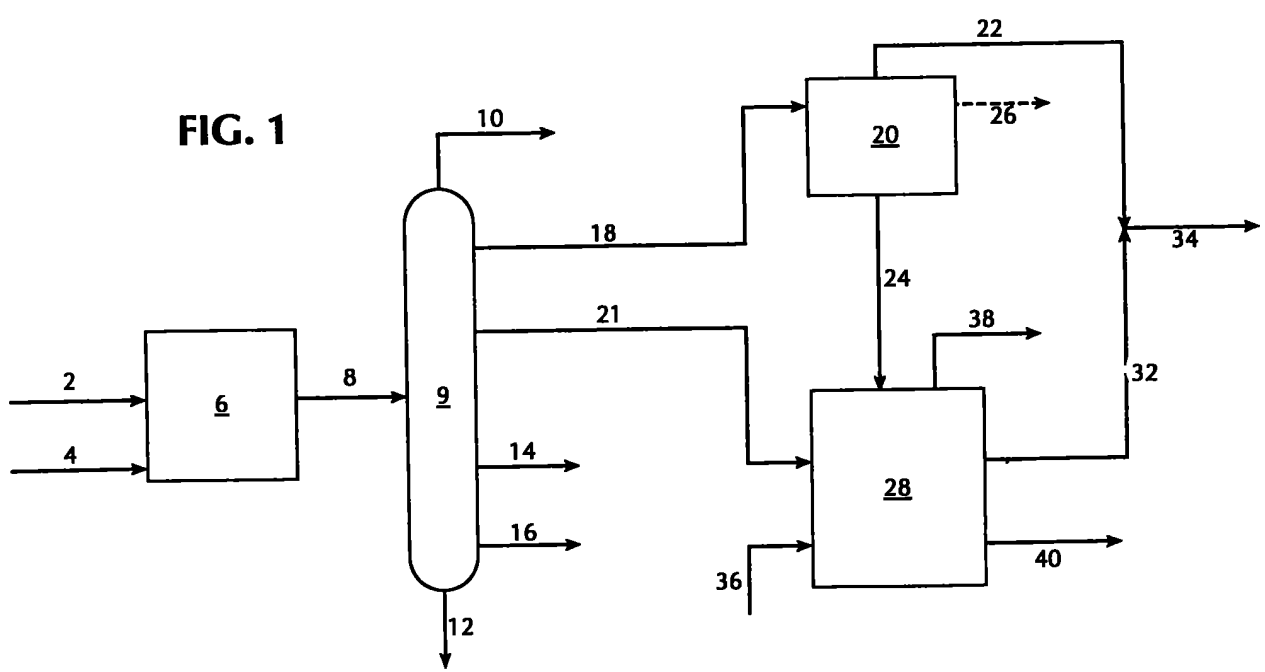
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Foto 4 tarjeta
propietario

Q

+

FIG. 1



+

5

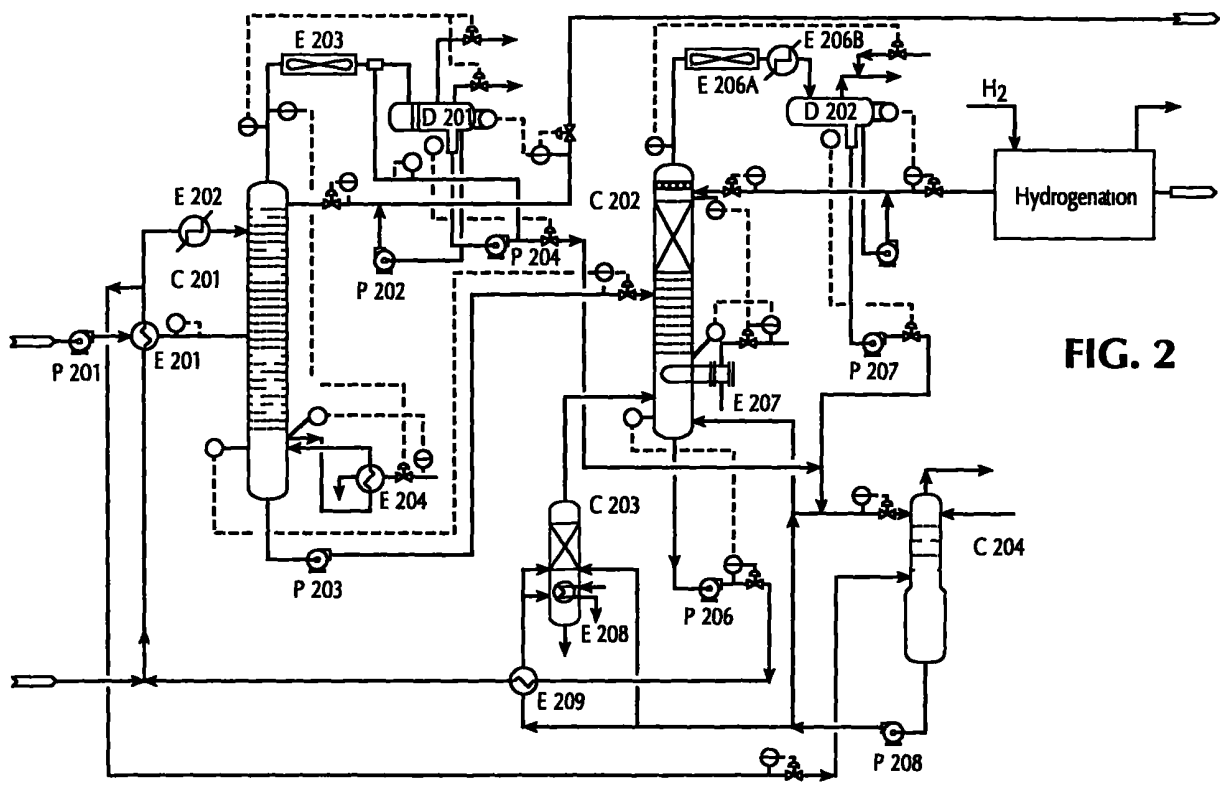


FIG. 2

6
X

TÍTULO

PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA GASOLINA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En esta solicitud se reivindica prioridad respecto a la Solicitud provisional estadounidense No. 60/182.022 radicada el 11 de febrero del año 2000, y la cual se incorpora a la presente en su totalidad por referencia.

Campo de la Invención

La invención se refiere a la refinación de hidrocarburos, y más en particular, a un proceso para extraer compuestos de azufre de la gasolina.

Descripción de la técnica asociada

La principal fuente de azufre en la gasolina (hasta el 98 %) se deriva de la gasolina producida del craqueo catalítico fluido (FCC), que comprende entre el 30 y el 70 % de

- 2 -

las existencias de gasolina. Una de las formas más eficaces de extraer el azufre de la gasolina es hidrotratar la gasolina del craqueo FCC. Sin embargo, esta corriente contiene cantidades significativas de compuestos olefinicos, y el hidrotratamiento de estos compuestos reduce sustancialmente el grado de octano de la gasolina mezclada.

El enfoque característico actual consiste en fraccionar la gasolina del craqueo FCC en una fracción liviana que contenga compuestos de azufre que no tengan tiofeno e hidrocarburos con puntos de ebullición por debajo del punto de ebullición del tiofeno (84°C), y en una fracción pesada que contenga todos los compuestos de azufre con tiofeno y los hidrocarburos más pesados. Enseguida, la fracción liviana es tratada en una unidad de lavado cáustico (como una unidad Merox) para extraer los azufres sin tiofeno. La fracción pesada se alimenta a una unidad de hidrodesulfuración (HDS) para eliminar los azufres con tiofeno. Todas las olefinas que tengan puntos de ebullición más altos que el tiofeno son sometidas a tratamiento de hidrodesulfuración, dando como resultado una reducción en el grado de octano.

La Patente estadounidense No. 4.053.368 revela un proceso de destilación por extracción de dos fases líquidas para la separación de aromáticos y no aromáticos que en el proceso extrae los compuestos de azufre. Sin embargo, lo que revela la anterior patente se limita a la destilación por extracción operada con dos fases líquidas en la columna de destilación por extracción.

8
A

- 3 -

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención está relacionada con la incorporación de un proceso extractivo en los procesos de refinería para simultáneamente extraer los compuestos de azufre y rechazar los compuestos olefinicos en las corrientes de hidrocarburos. Las corrientes de preferencia especial para uso con la invención se derivan, por ejemplo, de una fuente de nafta de una coquificadora, una fuente de craqueo térmico por vapor o una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC). Para uso con la invención se prefiere sobre todo gasolina proveniente de una unidad de craqueo catalítico fluido.

Según la invención, únicamente la corriente de extractos con los concentrados de azufre es hidrodeshulfurada en una unidad hidrodeshulfuradora (HDS) convencional o mejorada. De este modo, se puede conservar el grado de octano de la gasolina FCC desulfurada, ya que los compuestos olefinicos con grado de octano más alto son rechazados de la corriente por el proceso extractivo. La corriente se trata en la unidad hidrodeshulfuradora.

Según la invención, un proceso para extraer compuestos de azufre de una corriente de gasolina que contenga olefinas y compuestos de azufre consiste en someter la corriente de gasolina a un proceso extractivo para concentrar los compuestos de azufre en una corriente de extractos y rechazar las olefinas hacia una corriente de refinado, y someter a hidrodeshulfuración únicamente dicha corriente de extractos con el fin de extraer los compuestos de azufre.

- 4 -

En las realizaciones especialmente preferidas, el proceso según la invención comprende un proceso de destilación por extracción en una columna de destilación por extracción, la cual prácticamente carece de una región de dos fases líquidas.

La selección de los parámetros de operación de una columna de destilación por extracción, incluidas las presiones, temperaturas, relaciones de reflujo debidas y los solventes indicados que se utilicen, con el fin de evitar una región de dos fases queda dentro de las capacidades del artesano común.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En la Figura 1 se aprecia un proceso que incorpora la desulfuración de la gasolina de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 es un flujograma de un proceso que incorpora la desulfuración de la gasolina de acuerdo con una realización de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Los procesos extractivos dentro del alcance de la invención, incluyen la destilación por extracción o la extracción líquido-líquido. La Figura 1 representa un diagrama esquemático de una de las realizaciones. La gama completa de la gasolina FCC es

-5-

alimentada a un proceso extractivo donde se utiliza el solvente extractivo debido o un solvente mezclado para extraer los compuestos de azufre y los aromáticos, pasándolos a una corriente de extractos. Al mismo tiempo, los compuestos olefínicos, nafténicos y parafínicos en la corriente de gasolina son rechazados por el solvente y enviados a una corriente de refinado. Los compuestos de azufre incluyen principalmente, mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. A continuación la corriente de extractos (con concentrados de azufre) se alimenta a una unidad de hidrodesulfuración para la extracción del azufre. La corriente de extractos desulfurada puede ser recombinada con la corriente de refinado para crear la mezcla de gasolina o dirigida a una unidad de recuperación de aromáticos para efectos de purificar el benceno, el tolueno y los xilenos. El proceso preferido es la destilación por extracción debido a su mayor eficiencia para extraer todos los compuestos de azufre y para rechazar las olefinas en la gasolina FCC, en comparación con el proceso de extracción líquido-líquido, utilizando el mismo solvente. Debido a que la corriente de refinado (la superior) de la columna de destilación por extracción contiene sólo una cantidad menor de azufres (principalmente del tipo sin tiofeno), no se requiere su lavado cáustico (en una unidad Merox). Ésta es una de las principales ventajas de esta tecnología.

Otra ventaja de esta invención es que la corriente de extractos del proceso de destilación por extracción contiene entre un 60 y un 90 % de aromáticos. Esta corriente puede ser alimentada de manera opcional al hidrotratador de segunda etapa y a la unidad de extracción de aromáticos de una planta de etileno, o, luego de la

12

- 6 -

hidrodesulfuración, a una unidad de extracción de reformados para recuperar el benceno o la gama completa de aromáticos.

Haciendo referencia a una realización general cuyo esquema se aprecia en la Figura 1, la alimentación de gasóleo pesado 2 y los residuos de destilados sin refinar 4 se alimentan a una unidad de craqueo catalítico fluido 6. Una línea 8 de la unidad de craqueo catalítico 6 alimenta el fraccionador de craqueo catalítico 9. El producto liviano del fraccionador de craqueo catalítico, incluido el gas de craqueo catalítico 10, puede ser extraído por arriba y el petróleo de ciclo pesado 12, puede ser extraído por abajo; otras fracciones, tales como el petróleo de ciclo liviano 14 y el gasóleo pesado 16 pueden ser extraídos para procesamiento futuro y/o reciclaje. La fracción liviana de nafta 18 es alimentada a una unidad de proceso extractivo 20 (por ejemplo, una columna de extracción líquido-líquido o una columna de destilación por extracción) mientras que la fracción pesada de nafta 21 se alimenta a la unidad de hidrotratamiento 28. La unidad extractiva 20 produce una corriente de refinado de nafta liviano desulfurado 22 y una corriente de extractos de fondos 24 que contiene compuestos de azufre y aromáticos. En el 26 se puede tomar una corriente opcional de benceno o de concentrado de benceno. Conforme a la invención, únicamente la corriente de extractos de fondos 24 de la unidad del proceso extractivo 20 es tratada en la unidad de hidrotratamiento 28. La corriente de refinado de gasolina de nafta liviana desulfurada 22 proveniente de la unidad extractiva 20 y la nafta pesada desulfurada 32 proveniente de la unidad de hidrotratamiento 28 se pueden combinar para crear la corriente de producto 34. Se le agrega hidrógeno a la unidad de hidrotratamiento 28.

- 7 -

Aparte del nafta pesado desulfurado 32, la unidad de hidrotratamiento 28 produce livianos 38 y sulfuro de hidrógeno (H_2S) 40 que se pueden tratar posteriormente en una unidad Claus (no se aprecia). En este contexto, a veces se le llama al fraccionador 9 "columna prefraccionadora". A veces en este contexto se hace referencia a la fracción liviana alimentada al proceso extractivo 20 desde la columna prefraccionadora como "corriente de salida superior", y a la fracción pesada enviada a la unidad de hidrotratamiento a veces se le denomina "corriente de fondos".

Al contrario de lo que sugiere la Patente estadounidense No. 4.053.369, los presentes Inventores han descubierto que en la destilación por extracción según la invención, debe evitarse en lo posible una región de dos fases líquidas debido a que ello reduce el rendimiento del solvente en la columna de destilación por extracción.

Para ilustrar lo anterior se hicieron experimentos en una unidad de destilación por extracción de una etapa, donde al solvente (sulfolano) se le agregó antisolvente (agua) con el fin de garantizar o ampliar una segunda fase líquida en la mezcla. En la unidad de destilación por extracción se mezclaron tres partes de solvente para la destilación por extracción con una parte de líquido de alimentación que contenía 34,4 % por peso de n-hexano, 32,9 % por peso de 1-hexeno, 32,4 % por peso de benceno, y 0,21 % por peso de tiofeno. La mezcla se calentó a su punto de ebullición a una presión de aproximadamente 645 mm Hg bajo reflujo total. En la Tabla 1 se presenta un resumen de las fases de vapor de equilibrio.

- 8 -

Tabla 1

<u>Composición</u>	<u>Sin solvente</u>	<u>Sulfolano</u>	<u>Sulfolano +5 % de agua</u>
n-hexano	36,1	45,1	44,8
1-hexano	37,9	43,0	42,5
benceno	25,8	11,9	13,5
tiofeno	0,17	0,06	0,08

En la Tabla 1, el sulfolano con 5 % de agua (un ejemplo de destilación por extracción ampliada de dos fases líquidas) muestra una mayor composición de vapor con benceno y tiofeno, y una composición más baja de vapor con 1-hexano que la que se obtuvo usando sólo sulfolano de solvente. Esto demuestra que la presencia de una región de dos fase líquidas en la unidad de destilación por extracción hace que el solvente extraiga menos tiofeno y más 1-hexano. En otras palabras, al usar un sistema de dos fases líquidas, se extrae menos compuesto que contenga azufre y se rechaza menos olefina. El solvente en el proceso de dos fases líquidas también extrajo menos benceno (aromáticos). Por consiguiente, las dos fases líquidas en la unidad de destilación por extracción no produjeron ningún beneficio en términos de extracción de azufre y rechazo de olefinas. De hecho, en esta aplicación éstas se debe evitar o reducir al mínimo.

Los presentes inventores utilizaron información publicada anteriormente (F.M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 25, No. 4, 1986, págs. 949 a 57, que se incorporan por referencia en su totalidad en este contexto) para demostrar que la presencia de una región de dos fases líquidas tiene un impacto negativo en el rendimiento de la destilación por extracción en la desulfuración de la gasolina.

14
X

Para realizar la comparación se escogieron dos solventes: di-n-propil sulfona (DPS) que tiene alta solubilidad para hidrocarburos y forma una sola fase líquida en las relaciones de solvente a alimentación (S/A) de 2,0 a 8,0; y sulfolana (SULF) que tiene una solubilidad más baja para hidrocarburos y tiende a formar dos fases líquidas en una relación S/A baja. En las Tablas 2 y 3 se presentan algunos de los datos experimentales de una unidad ED de una etapa.

Tabla 2

<u>Solvente</u>	<u>S/A</u>	<u>n-C₇ en</u> <u>líq. (% peso)</u>	<u>n-C₇ en</u> <u>vap. (% peso)</u>	<u>α</u>	<u>Fases</u> <u>líquidas</u>
(sin solvente)	0	50,22	57,03	1,32	1
DPS	2,0	50,45	72,57	2,60	1
SULF	2,0	50,23	67,55	2,06	2
DPS	3,0	50,45	74,33	2,84	1
SULF	3,0	50,45	73,80	2,77	2
DPS	4,0	50,45	78,18	3,52	1
SULF	4,0	50,38	75,22	2,99	2

Notas: 1. La alimentación de hidrocarburos fue una mezcla de n-heptano y tolueno.

2. Ambos solventes DPS y SULF contenían 4,0 % por peso de agua.

3 α es la volatilidad relativa de n-heptano sobre tolueno; $\alpha = (Y_1X_2)/(Y_2X_1)$

donde Y_1 y Y_2 son la composición de vapor de los componentes 1 y 2,

respectivamente; X_1 y X_2 son las composiciones líquidas.

- 10 -

Tabla 3

<u>Solvente</u>	<u>H₂O</u>	<u>n-C₇ en liq.</u> <u>(% peso)</u>	<u>n-C₇ en vap.</u> <u>(% peso)</u>	<u>α</u>	<u>Fases</u> <u>líquidas</u>
DPS	0	30,49	58,23	3,18	1
SULF	0	30,45	72,64	6,06	1
UPS	2,0	30,49	56,18	2,92	1
SULF	2,0	30,45	72,85	6,13	1
UPS	4,0	30,49	58,55	3,22	1
SULF	4,0	30,45	72,90	6,14	1

Notas:

1. S/A = 8,0
2. H₂O es el % por peso de agua en el solvente.
3. La alimentación de hidrocarburos fue una mezcla de n-heptano y tolueno.
4. α es la volatilidad relativa de n-heptano sobre tolueno; $\alpha = (Y_1 X_2)/(Y_2 X_1)$ donde Y₁ y Y₂ son la composición de vapor de los componentes 1 y 2, respectivamente; X₁ y X₂, son las composiciones líquidas.

Tal como se aprecia en la Tabla 2, el DPS demostró un mejor rendimiento (valores α más altos) que el SULF bajo las mismas condiciones de prueba, donde la mezcla con SULF tuvo dos fases líquidas (con una relación S/A = 2,0 a 4,0) debido a la solubilidad más baja del SULF que del DPS. Sin embargo, en la Tabla 3 se aprecia que el SULF tiene una selectividad mucho más alta que el DPS cuando ambos solventes se encuentran bajo la condición de una sola fase líquida con una relación S/A alta (S/A =

16
X

- 11 -

8,0). Estos datos indican claramente que la operación de dos fases líquidas es perjudicial para la selectividad de los solventes para la destilación por extracción y para el rendimiento del proceso y que debe evitarse en lo posible.

Con base en la anterior demostración experimental, preferimos seleccionar solventes para la destilación por extracción que den una sola fase líquida en la columna de destilación por extracción tanto para extraer el azufre como para rechazar olefinas en la gasolina proveniente del FCC. También, el punto de ebullición de los solventes de la destilación por extracción debe ser lo suficientemente alto como para que sean recuperados en el rectificador de solventes de manera que no contaminen los productos extraídos. Los ejemplos de solventes no limitantes incluyen: sulfolano, 3-metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, 3-etilsulfolano, N-metil pirrolidona, 2-pirrolidona, N-etil pirrolidona, N-propil pirrolidona, N-formil morfolina, dimetilsulfona, dietilsulfona, metiletilsulfona, dipropilsulfona, dibutilsulfona, glicol de tetraetileno, glicol de trietileno, glicol de dimetileno, glicol de etileno, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de estos. Los solventes preferidos en este contexto son sulfolano, 3-metilsulfolano, N-formil morfolina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de tetraetileno y mezclas de estos.

En el proceso, según una realización de la invención, el solvente de destilación por extracción incluye un cosolvente. Por ejemplo, un solvente preferido comprende sulfolano con 3-metilsulfolano, N-formil morfolina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de

17

tetraetileno, agua, residuos de azufres pesados de la gasolina de FCC o mezclas de estos como cosolvente.

La gasolina de FCC contiene muchos tipos diferentes de especies de azufre, incluidos, sin limitación: los mercaptanos, los sulfuros, los disulfuros, los tiofenos y los benzotiofenos. Las especies de azufre pesado, principalmente los benzotiofenos, han demostrado previamente que mejoran la selectividad del solvente. Ver por ejemplo, F.M. Lee & D.M. Coombs, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, No. 1, 1988, págs. 118 a 23, cuyo contenido se incorpora a la presente por referencia.

Se realizó un experimento en una unidad de destilación por extracción de una etapa usando como solventes sulfolano y sulfolano con azufres residuales pesados de la gasolina del craqueo FCC. La alimentación de hidrocarburos fue del 30 % por peso de n-heptano y del 70 % por peso de tolueno a una relación S/A de 3,0. La Tabla 4 presenta algunos de los datos del experimento.

Tabla 4				
<u>Sistema de</u>	<u>% por peso H₂O</u>	<u>n-C₇ en</u>	<u>Tolueno en vapor</u>	
<u>solvente</u>	<u>en solvente</u>	<u>vapor. (% peso)</u>	<u>% peso</u>	<u>α</u>
Sulfolano	1,0	64,7	35,3	4,27
	2,0	64,5	35,5	4,24
	3,0	64,0	36,0	4,15
	4,0	62,6	37,4	3,91
Sulfolano	1,0	65,9	34,1	4,51
con Azufres	2,0	65,2	34,8	4,37
Residuales	3,0	65,0	35,0	4,33
Pesados	4,0	64,2	35,8	4,18

10
74

- 13 -

Con base en los valores α (selectividad del solvente) en la Tabla 4, es evidente que los compuestos de azufre residual pesado mejoraron el rendimiento del solvente sulfolano en la unidad de destilación extractiva. Por consiguiente, un aspecto de la invención es la inclusión de compuestos de azufre residual pesado en el solvente de la destilación por extracción con el objeto de mejorar la selectividad.

Debido a que las especies de azufre más pesadas, como el benzotiofeno, tienen un enlace más fuerte con los solventes de la destilación por extracción que los hidrocarburos con puntos de ebullición semejantes, estas especies más pesadas tienden a permanecer en el solvente pobre de la destilación por extracción una vez que los hidrocarburos hayan sido separados del solvente. Esto facilita controlar la cantidad de azufre en el solvente de la destilación por extracción pobre mediante el ajuste de las condiciones de operación del rectificador de solventes. Para comprobar esto, mezclamos 1,7 % por peso de benzotiofeno y 98,3 % por peso de sulfolano en una unidad de destilación por extracción de una etapa y calentamos la mezcla a 180°C bajo una presión de 370 mm Hg (temperatura prevista del rectificador de solvente). Para los 85 minutos, la concentración de benzotiofeno había caído a 1,17 % por peso, a 1,10 % por peso a los 146 minutos, y a 0,82 % por peso luego de 326 minutos. Los compuestos de azufre más pesados tendrán un enlace aún más fuerte con el solvente que el benzotiofeno.

219

- 14 -

Con el fin de prevenir la acumulación de azufres e hidrocarburos pesados en el solvente pobre, se extrae con agua una corriente de entrada del solvente pobre para extraer el solvente, dejando atrás los hidrocarburos y los azufres pesados. Para demostrar este concepto, se realizó una prueba de extracción de una etapa, mediante el contacto de una parte de la mezcla que contenía un 84 % de sulfolano y un 16 % de benzotiofeno con 20 partes de agua a una temperatura de 50°C. Luego de una extracción de una etapa, la fase acuosa contenía un 99 % de sulfolano (el solvente) y un 1 % de benzotiofeno, mientras que la fase orgánica contenía un 6 % de sulfolano y un 94 % de benzotiofeno. Prevemos que los componentes puedan ser separados completamente utilizando unas pocas etapas más de extracción. Los inventores también han descubierto que tanto los hidrocarburos como los azufres pesados son insolubles en agua, aún luego de una extracción con agua de 6 etapas. La fase acuosa puede ser reciclada en el rectificador de solventes con el fin de recuperar el solvente y obtener una cantidad pequeña de vapor de rectificación.

Los siguientes ejemplos demuestran la eficacia del proceso de destilación por extracción de la invención para extraer compuestos de azufre y rechazar componentes de olefinas de la gasolina producida por craqueo catalítico fluido.

- 15 -

EJEMPLOS

Ejemplo 1

El experimento se efectuó en una unidad de destilación por extracción de una etapa. En este estudio utilizamos benceno (B), 1-hexeno (1-H), n-hexano (n-H), tiofeno (TH), propanetiol de metilo (MP) y sulfuro de etilmetilo (EMS) para representar, respectivamente, los aromáticos, las olefinas, las parafinas, los tiofenos, los mercaptanos y los sulfuros. La mezcla se alimentó a la unidad de destilación por extracción y se calentó a su punto de burbujeo bajo reflujo total. Después de que se lograra el equilibrio de vapor y líquido, se tomaron muestras de las fases líquidas y gaseosas para someterlas a análisis. Enseguida, se agregó sulfolano a la mezcla en la unidad de destilación por extracción a una relación de solvente a alimentación (S/A) de 3,0 y la nueva mezcla se volvió a calentar al punto de burbujeo antes de tomar muestras. En la Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados del experimento.

21
R

- 16 -

Tabla 5

Composición de salida superior (Refinados) de la unidad de destilación por extracción

Composiciones de alimentación de hidrocarburos:	32,53 % por peso de benceno (B), 38,52 % por peso de n-hexano (n-H), 28,68 % por peso de 1-hexano (1-H), 0,083 % por peso de propanetiol de metilo (MP), 0,110 % por peso sulfuro de etilmetilo (EMS) y 0,073 % por peso de tiofeno (TH).						
Solvente:	Sulfolano						
Presión:	640 mm Hg						
Temperatura:	62.1° C						
Composición (% peso)	S/A	B	n-H	1-H	MP	EMS	TH
Sin solvente	0	28,91	39,80	33,05	0,058	0,133	0,059
Sulfolano	3,0	12,07	50,02	37,77	0,044	0,081	0,023
(S/A = 3,0)/Sin solvente		0,45	1,28	1,14	0,76	0,61	0,39

Las composiciones que se aprecian en la Tabla 5 son las composiciones de salida superior (refinados), de modo que cuanto más bajo sea el valor, mejor será la extracción del solvente. Los valores de las concentraciones de todas las especies de azufre a una relación S/A de 3,0 son significativamente más bajos que los valores que se obtuvieron bajo la condición "sin solvente". En el último renglón de la Tabla 5 se presenta la relación entre los valores de concentración respectivos a una relación S/A de 3,0 y los valores correspondientes sin solvente, con el fin de expresar de manera cuantitativa la afinidad del solvente para las especies de azufre. Tal como se aprecia en la Tabla 5, estas relaciones para los compuestos que contienen azufre están todas muy por debajo de 1,00, lo que significa que el solvente extrae todo tipo de especies de azufre en la unidad de destilación por extracción. Por lo tanto, clasificamos la afinidad del solvente frente a los compuestos de azufre en la siguiente secuencia: tiofeno (0,39) > sulfuro de etilmetilo (0,61) > propanetiol de metilo (0,76).

De este modo, todos los tipos de compuestos de azufre pueden ser extraídos completamente hasta el fondo de una columna de destilación por extracción con etapas teóricas razonables. Por supuesto, se permite una cierta cantidad de azufre en la corriente de salida superior de la columna de destilación por extracción para el mezclado de gasolina sin el tratamiento de lavado cáustico.

Para 1-hexeno al igual que n-hexano, las relaciones fueron significativamente mayores que 1,00, lo cual indica que el solvente aumenta el rechazo de ambos compuestos en comparación con la destilación sin solvente.

Ejemplo 2

Para este ejemplo utilizamos gasolina real proveniente del craqueo FCC como material de alimentación. En la Tabla 6 se presenta la composición de la gasolina del craqueo FCC.

2423

- 18 -

Tabla 6

<u>Componente</u>	<u>% por peso</u>	<u>Destilación simulada – D2887</u>	
Parafinas	4,84	% de no IBP	21.4° C
Isoparafinas	30,48	5	39,6
Olefinas	26,95	10	53,5
Naftenos	11,75	15	56,9
Aromáticos	24,62	20	62,1
Desconocido	1,37	25	69,4
		30	72,2
	<u>ppm</u>	35	78,6
		40	85,7
Gases de azufre liviano	5	45	90,4
Tioles	59	50	98,6
Sulfuros	8	55	105,6
Tiofenos	584	60	111,4
Tetrahidrotiofenos	70	65	114,8
Benzotiofenos	216	70	124,9
Dihidrobenzotiofenos	12	75	137,4
Disulfuros	1	80	139,7
		85	145,7
		90	163,2
		95	181,3
		FBP	220,6

24

- 19 -

La gasolina del craqueo FCC que se indica en la Tabla 6 se alimentó a una unidad de destilación por extracción de una etapa junto con sulfolano que contenía 0,5 % por peso de agua como el solvente de la destilación por extracción a una relación S/A de 3,0. En seguida, la unidad se calentó al punto de ebullición (70°C) a una presión de 638 mm Hg en reflujo total. Una vez que se logró el equilibrio entre el vapor y el líquido, se tomaron muestras de ambas fases para efectos de análisis. En la Tabla 7 se presenta un resumen del análisis.

Tabla 7

	<u>Azufre</u>	<u>Parafinas</u>	<u>Iso- parafinas</u>	<u>Olefinas</u>	<u>Naftenos</u>	<u>Aromáticos</u>
	(ppm)	(vol %)	(vol %)	(vol %)	(vol %)	(vol %)
Alimentación	923	5,52	30,10	29,99	11,42	22,97
Refinado	84	6,97	42,17	43,94	5,41	1,51
Refinado/ Alimentación	0,09	1,26	1,40	1,47	0,47	0,07

Tal como se aprecia en la Tabla 7, con una relación solvente a alimentación de 3,0, se extrajo más del 90.% del azufre con el solvente (de 923 ppm en la alimentación a 84 ppm en el refinado) en una unidad de destilación por extracción de una etapa. El solvente rechazó simultáneamente las olefinas hacia la corriente de refinado, al igual que parafinas e isoparafinas. Tal como se esperaba, los aromáticos fueron extraídos sustancialmente por el solvente.

20²⁵

- 20 -

Ejemplo 3

Se llevó a cabo una simulación y diseño del proceso de destilación por extracción de acuerdo con las siguientes condiciones:

- | | |
|--|-------------------------------|
| - Solvente de destilación por extracción | Sulfolano |
| - Cosolvente | Agua: 0,1 a 1,0 de % por peso |
| - Relación solvente a alimentación: | 3,3 a 3,7 (peso) |
| - Columna de destilación por extracción: | |
| - Presión superficial: | 1,5 a 1,7 kg/cm ² |
| - Etapas teóricas: | 30 a 35 |
| - Relación de reflujo: | 0,2 a 0,5 |
| - Columna de recuperación de solventes: | |
| - Presión superficial: | 0,3 a 0,7 kg/cm ² |
| - Etapas teóricas: | 18 a 22 |
| - Relación de reflujo: | 0,3 a 0,5 |
| - Corriente de rectificación/H.C. | 0,1 a 0,4 (peso) |

En la Figura 2 se aprecia el flujograma del proceso. La gasolina del craqueo FCC con la composición que se detalla en la Tabla 6 se precalienta en E-201 y se alimenta a la parte media de la columna de destilación por extracción C-201. El solvente pobre enfriado en E-202 se alimenta a la parte superior de la columna. En una operación vapor-líquido, el solvente extraerá los compuestos de azufre hacia los fondos de la columna junto con los componentes aromáticos, al tiempo que rechaza las olefinas y

26
H

- 21 -

los saturados en la salida superior como refinado. El vapor de salida superior de la columna se condensa en E-203 y una porción de esta corriente se recicla de regreso a la columna a manera de reflujo mientras que el resto del producto refinado se envía al tanque de mezclado de la gasolina. El refinado contiene la mayor parte de las olefinas y sólo trazas de compuestos de azufre (no se requiere tratamiento cáustico). La columna C-201 se volverá a llevar a la ebullición con E-204 y se tratará bajo una presión superior ligeramente positiva.

El solvente rico que contiene solvente, aromáticos y compuestos de azufre se retirará del fondo de la columna C-201 y se alimentará a la columna de recuperación de solventes C-202. El hidrocarburo se separará del solvente lo que produce un solvente pobre en el fondo de la columna para ser reciclado a la columna ED C-201. La columna C-202 se manejará bajo condiciones de vacío moderadas con el fin de reducir al mínimo la temperatura del fondo de la columna. Además, el vapor de rectificación que se origina del remanente e inventario del agua del sistema se inyectará a la base de la columna para ayudar a la rectificación. El vapor de la salida superior de la columna se condensará en E-206 y una parte de éste se utilizará como reflujo, mientras que el resto, el producto extraído, se dirige a una unidad de hidrodeshulfuración para producir gasolina desulfurada.

El agua recogida en la salida superior de las columnas C-201 y C-202 se extraerá de D-201 y D-202 y se enviará a la columna de lavado de agua (con sólo unas pocas bandejas), C-204. Una parte reducida del solvente pobre del fondo de la columna C-

27

- 22 -

202 es enviará a la columna C-204 para que entre en contacto con el agua a contracorriente y de este modo extraiga los componentes del solvente, dejando los componentes pesados de los hidrocarburos y azufre en la fase de refinado que serán purgados periódicamente desde la parte superior de la columna C-204. La fase de extracto que contiene agua y una pequeña cantidad de los componentes del solvente se bombeará desde el fondo de la columna C-204. Normalmente, esta corriente se recicla al fondo de la columna C-202 para generar vapor de rectificación. Cuando sea necesario, se alimentará una pequeña porción de la corriente a un pequeño regenerador de solventes, C-203, a través del termopermutador E-209. Los componentes del solvente se separan en C-203 al vacío y la temperatura debidos y se reciclan al fondo de la columna C-202. Los residuos del solvente pesado se purgarán de manera periódica desde el fondo de C-203.

El solvente pobre proveniente de la columna de recuperación de solventes se enviará a una serie de termopermutadores para recuperar calor antes de que se envíe a la columna de destilación por extracción.

Opcionalmente, las condiciones de operación de la columna C-202, tal como presión en la columna, temperatura del rehervidor y cantidad de rectificación del vapor, se pueden ajustar con el fin de dejar que cierta cantidad de azufres pesados permanezcan en el solvente pobre. Los azufres pesados en el solvente pobre deben mejorar el rendimiento del solvente pobre en la columna C-201.

28

En la Tabla 8 se presenta un resumen de los resultados de la simulación del proceso que se aprecia la Figura 2, con base en las condiciones indicadas arriba.

Tabla 8						
Iso-						
	<u>Azufre</u>	<u>Parafinas</u>	<u>parafinas</u>	<u>Olefinas</u>	<u>Naftenos</u>	<u>Aromáticos</u>
	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)	(% peso)
Aliment. (100 %)	0,09	5,17	28,54	25,35	11,82	26,02
Refinado (64 %)	0,01	5,92	42,03	42,43	9,59	0,02
Extracto (36 %)	0,24	6,13	0,84	2,76	16,3	73,71
% extraído	98,0	42,68*	1,08	3,5	49,64*	100,0

* Se extrajo un porcentaje más alto debido a las fracciones de ebulición significativamente más altas en la alimentación.

Los resultados de la simulación que se aprecian en la Tabla 8 confirman que el proceso de destilación por extracción extrae más del 96 % de los compuestos de azufre y casi todos los aromáticos, y rechaza hasta el 99 % de las olefinas.

- 24 -

Reivindicaciones:

1. Un proceso para extraer compuestos de azufre de una corriente de gasolina que contenga olefinas y compuestos de azufre, que consiste en someter una corriente de gasolina a un proceso de extracción con el fin de concentrar los compuestos de azufre en la corriente de extractos y rechazar las olefinas hacia una corriente de refinado, y someter únicamente dicha corriente de extractos a hidrodesulfuración con el fin de extraer los compuestos de azufre.
2. El proceso según la Reivindicación 1, en el que dicha corriente de gasolina comprende aromáticos de uno y de múltiples anillos y olefinas, parafinas, tiofenos, benzotiofenos, sulfuros, disulfuros, tioles, tetrahidrotiofenos, dihidrobenzotiofenos y naftenos de uno y de múltiples anillos, con puntos de ebullición que varían entre 50 y 250°C aproximadamente.
3. Un proceso según la Reivindicación 1, en el que dicho proceso extractivo comprende una destilación por extracción con un solvente de destilación por extracción.
4. Un proceso según la Reivindicación 3, que además consiste en hacer dicha destilación por extracción en una columna de destilación por extracción sustancialmente sin una región bifásica.

30

- 25 -

5. Un proceso según la Reivindicación 3, que además consiste en hacer dicha destilación por extracción en una columna de destilación por extracción y el manejo de dicha columna con un solvente, relación de reflujo y presión de columna de modo que se reduzca al mínimo la región de dos fases líquidas en dicho proceso de destilación por extracción.
6. Un proceso según la Reivindicación 2, en el que los puntos de ebullición fluctúan entre aproximadamente 50°C y 220°C, y que además comprende una columna de prefraccionamiento para extraer benzotiofenos y compuestos de azufre de peso molecular alto de dicha corriente de gasolina.
7. Un proceso según la Reivindicación 6, que además consiste en alimentar una corriente superior proveniente de dicha columna de prefraccionamiento a dicho proceso de destilación por extracción y alimentar una corriente inferior desde dicha columna de prefraccionamiento hacia un proceso de hidrodesulfuración.
8. Un proceso según la Reivindicación 3, en el que el solvente de destilación por extracción es seleccionado del grupo compuesto por sulfolano, 3-metilsulfolano, 2,4-dimetilsulfolano, 3-etilsulfolano, N-metil pirrolidona, 2-pirrolidona, N-etil pirrolidona, N-propil pirrolidona, N-formil morfolina, dimetilsulfona, dietilsulfona, metiletilsulfona, dipropilsulfona, dibutilsulfona, glicol de tetraetileno, glicol de trietileno, glicol de dimetileno, glicol de etileno, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de estos.

- 26 -

9. El proceso según la Reivindicación 8, en el que el solvente de destilación por extracción comprende sulfolano con 3-metilsulfolano, N-formil morfolina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de tetraetileno, agua, residuos de azufre pesado de gasolina del craqueo FCC, o mezclas de estos como cosolvente.

10. El método según la Reivindicación 9, en el que el solvente de destilación por extracción es rectificado y los residuos de azufre pesado permanecen en una fracción pobre de dicho solvente después de su rectificación, en una cantidad efectiva para que mejore la selectividad del solvente.

11. El proceso de la Reivindicación 10, que además consiste en extraer con agua una corriente de líquido de dicho solvente pobre para prevenir la formación de dichos residuos de azufre pesado.

12. El proceso según la Reivindicación 1, que además consiste en combinar la corriente de extractos con la corriente de refinado después de dicho paso de someter dicha corriente de extractos a hidrosulfuración.

13. El proceso según la Reivindicación 1, que además consiste en alimentar una corriente que resulte de dicho proceso de extracción hacia una unidad de purificación aromática o a una unidad de purificación de reformado para producir benceno o la gama completa de aromáticos.

- 27 -

14. El proceso según la Reivindicación 13, en el que dicha unidad de purificación aromática forma parte de una planta de etileno.

15. El proceso según la Reivindicación 1, en el que dicha corriente de gasolina proviene de un reactor de craqueo catalítico fluido.

16. El proceso según la Reivindicación 15, en el que la corriente de refinado es reciclada al reactor de craqueo catalítico fluido.

17. El proceso según la Reivindicación 15, en el que dicha corriente de refinado es alimentada a una unidad que convierte las olefinas en olefinas de peso molecular más bajo.

18. El proceso según la Reivindicación 17, en el que dicha unidad convierte las olefinas en dicha corriente de refinado en olefinas C₂-C₆.

19. El proceso según la Reivindicación 1, en el que la corriente de gasolina se deriva de una unidad de craqueo catalítico fluido, una fuente nafta del coquizador, o una fuente de craqueo por vapor térmico.

33
Handwritten signature

- 28 -

RESUMEN

Se revela un proceso para extraer compuestos de azufre de una corriente de hidrocarburos. En una realización preferida, el proceso incluye la destilación por extracción de una corriente de gasolina proveniente de una unidad de craqueo catalítico fluido para rechazar olefinas hacia una corriente de refinado, y simultáneamente extraer los compuestos de azufre a una corriente de extractos.



REQUISITOS MINIMOS PARA AD

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 00091760 00000000

Folios: 34

Fecha (AMD): 2000-11-30 16:57:05

Trámite : 002 PATENTES 0 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [✓]

- ☒ Nombre e identificación del Solicitante []
- ☒ Nombre e identificación del Inventor []
- ☒ Título o nombre de la Invención []
- ☒ Descripción []
- ☒ Reivindicaciones []
- ☒ Resumen []
- ☒ Comprobante de Pago []
- Poder, cuando proceda []
- Copia de la primera solicitud de patente, si reivindica prioridad, señalándola expresamente []
- ☒ Firma del solicitante o apoderado []

COMPLETA [✓]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []
- Poder, cuando proceda []
- Firma del solicitante o apoderado []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

EXTRACTO

37

AS: 83.869



REPUBLICA DE COLOMBIA



SUPERINTENDENCIA
DE INDUSTRIA
Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

2000-91760 20-11-2000

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

GTC TECHNOLOGY CORPORATION

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Estados Unidos de América

Departamento o Estado

Texas

Ciudad

Houston

Dirección

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

RAMIRO CASTRO DUQUE

Dirección

Cra 7 No. 16-56 Piso 9

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

Fu-Ming Lee, Joseph C. Gentry, Randi Wright

Mytcherley, Lucia Cretoiu, Calambur Shyamkumar

Dirección y Domicilio

Katy, Texas, Houston, Texas, Belgrade, Montana,

Houston, Texas, Houston, Texas; (US) Respectivamente.

Identificación

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA GASOLINA

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

(33) País

US

(32) Fecha

00-02-11

(31) No. Solicitud

60/182,022

US

00-10-12

09/686,889

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

C10G 7/08

38/36
X

- 24 -

Reivindicaciones

1. Un proceso para extraer compuestos de azufre de una corriente de gasolina que contenga olefinas y compuestos de azufre, que consiste en someter una corriente de gasolina a un proceso de extracción con el fin de concentrar los compuestos de azufre en la corriente de extractos y rechazar las olefinas hacia una corriente de refinado, y someter únicamente dicha corriente de extractos a hidrodesulfuración con el fin de extraer los compuestos de azufre.
2. El proceso según la Reivindicación 1, en el que dicha corriente de gasolina comprende aromáticos de uno y de múltiples anillos y olefinas, parafinas, tiofenos, benzotiofenos, sulfuros, disulfuros, tioles, tetrahidrotiofenos, dihidrobenzotiofenos y naftenos de uno y de múltiples anillos, con puntos de ebullición que varían entre 50 y 250°C aproximadamente.
3. Un proceso según la Reivindicación 1, en el que dicho proceso extractivo comprende una destilación por extracción con un solvente de destilación por extracción.
4. Un proceso según la Reivindicación 3, que además consiste en hacer dicha destilación por extracción en una columna de destilación por extracción sustancialmente sin una región bifásica.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá, D.C.

Doctor
RAMIRO CASTRO DUQUE

REFERENCIA:	Radicación No.	00-91760
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	0683
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el certificado de existencia y representación legal de la sociedad solicitante.
- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).
- El interesado debe informar la dirección del solicitante, debido a que en la solicitud no aparece la misma. (Art. 27-b, D 486/00).
- Debe indicarse el lugar de constitución de la sociedad solicitante (Art. 27-c, D 486/00).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No. 210 del 15 de enero del 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

15 ENE. 2001

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.

Se recuerda al interesado que debe presentar, dentro de los dieciséis meses siguientes contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud cuya prioridad se invoca, copia de la misma certificada por la autoridad que la expidió y, en los casos en que haya lugar, la traducción simple del capítulo reivindicatorio. El incumplimiento de éste plazo, acarreará la pérdida de la prioridad invocada.

202027/202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia