

Drigard & Castr
Abogados

Apartado 3692

Cra 7 18 56
Bogotá Colombia S.A

Tel Conm 3802200
Tel/Fax (57 1) 2827976
(57 1) 3802700

AS 83 869

E Mail bricas@brgardycastro.com.co

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y C
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E S D

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación 00091760 00000002 Folios 105
Fecha (RTO): 2001-05-14 16:36.10
Tramite 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF Expediente No 00 091 760 - Solicitud de Patente
a favor de GTC TECHNOLOGY CORPORATION

Titulada PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE ZUFRE DE
LA GASOLINA

RAMIRO CASTRO DUQUE, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No 1003, obrando como apoderado de la sociedad GTC TECHNOLOGY CORPORATION segun lo acredita el documento de poder presentado en esa División, para dar cumplimiento al requerimiento notificado por fijación en lista de fecha 15 de Marzo de 2001, y de acuerdo con los Articulos 38 y 39 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina, me permito informar, y anexar al presente escrito los siguientes documentos

- 1 Documento de Poder confendo por el solicitante debidamente apostillado
- 2 La dirección del solicitante es Houston, Texas 77077 Estados Unidos de América El lugar de constitución de la Sociedad solicitante es Estados Unidos de América
- 3 Extracto para publicación y Tarjeta de archivo temático
- 4 Copias certificadas por la Oficina de Patentes de Estados Unidos de las dos primeras solicitudes presentadas para la misma invención, de las cuales REIVINDICAMOS PRIORIDAD, junto con sus correspondientes traducciones del inglés al castellano

Drigard & Castro
Abogados

Apartado 3892

Cra 7 16-56
Bogotá Colombia S A

Tel Conm 3802200
Tel./Fax (57 1) 2827976
(57 1) 3802700

E Mail bricas@bngardycastro.com.co

- 5 De acuerdo con el Artículo 39 de la Decisión 486, me permito anexar recibo oficial de caja Nos 01-6,640 por concepto de solicitud de PRORROGA DEL TÉRMINO para dar cumplimiento al requerimiento notificado por fijación en lista

Del señor Jefe atentamente,



RAMIRO CASTRO DUQUE
C C No 170 322 de Bogotá
Código 340
Cra 7a No 16-56 Piso 9

Santafé de Bogotá, Mayo 10, 2001
CPB/hsr

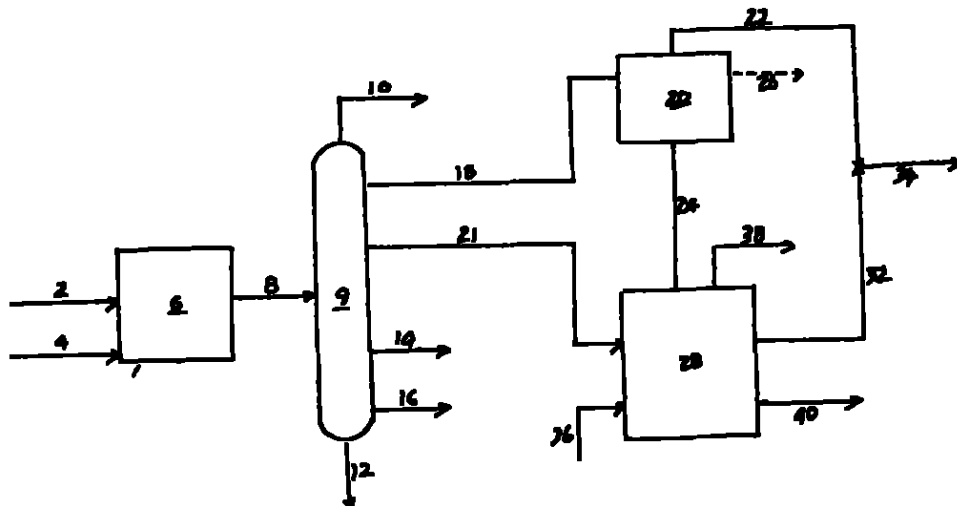
Drigard & Castro
Abogados

Apartado 3692

Cra 7 16-56
Bogotá Colombia S A

Tel Conm 2860777
Tel./Fax (57 1) 2827876
(57 1) 2848297

E Mail: bricas@brigardycastro.com.co





95
41

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

NIT 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 6,640
FECHA FEBRERO 6 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2691914	06/02/2001	16 227,000 00

***** C O N C E P T O *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	34,000 00
		TOTAL :	\$ 34,000 00

SON CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE

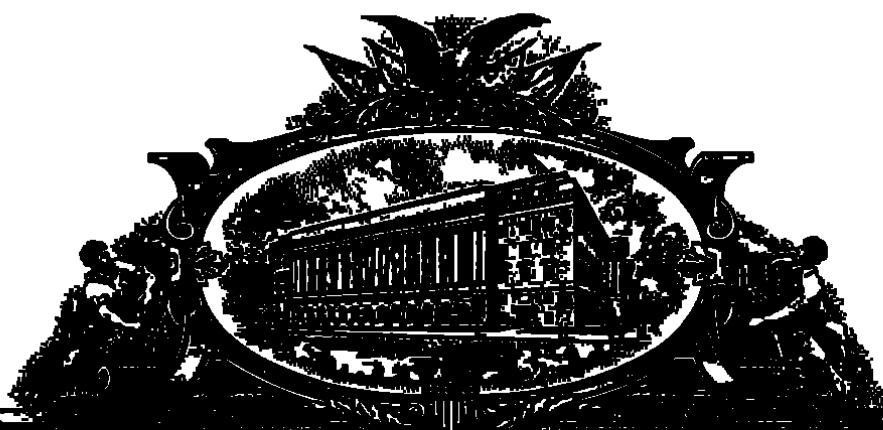
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
e-mail info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D C Colombia

838694294
(1dec)

16

PA 347710



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 29, 2000

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111**

APPLICATION NUMBER 09/686,889

FILING DATE October 12, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

M. Lee

**M LEE
Certifying Officer**

+

48
43

10655 U S PRO

10/17/00

68998/60

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(a)

Attorney Docket No.	1762-5800
First Named Inventor or Application Identifier	
FU-MING LEE ET AL.	
Express Mail Label No.	

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

ADDRESS TO

Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231

1	☐ Fee Transmittal Form (Submit an original, and a duplicate for fee processing)	
2	☒ Specification	Total Pages 23
3	☒ Drawing(s) (35 USC 113)	Total Sheets 02
4	☒ Patent Application Bibliographic Data Sheet	Total Sheets 02
5	☒ Oath or Declaration	Total Pages 02
	a. ☒ Newly executed (original or copy)	
	b. ☐ Unexecuted for information purposes	
	c. ☐ Copy from a prior application (37 CFR 1.83(d)) (for continuation/divisional with Box 18 completed) (Note Box 6 below)	
	i. ☐ DELETION OF INVENTOR(S) Signed Statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 CFR 1.83(d)(2) and 1.83(b).	
6	☐ Incorporation By Reference (useable if Box 5c is checked) The entire disclosure of the prior application, from which a copy of the oath or declaration is supplied under Box 5a, is considered as being part of the disclosure of the accompanying application and is hereby incorporated by reference therein. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.	

7	☐ Microfiche Computer Program (Appendix)
8	☐ Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary)
	a. ☐ Computer Readable Copy
	b. ☐ Paper Copy (identical to computer copy)
	c. ☐ Statement verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

9	☒ Assignment Papers (cover sheet & document(s))	
10	☐ 37 CFR 3.73(b) Statement (when there is an assignee)	☐ Power of Attorney
11	☐ English Translation Document (if applicable)	
12	☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1448	☐ Copies of IDS Citations
13	☐ Preliminary Amendment	
14	☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503) (Should be specifically itemized)	
15	☐ Small Entity Statement(s)	☐ Statement filed in prior application Status still proper and desired
16	☐ Certified Copy of Priority Document(s) (if foreign priority is claimed)	
17	☐ Other _____	

18. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box and supply the requisite information:

☐ Continuation	☐ Divisional	☐ Continuation-in-part (CIP)	of prior application No. _____
Prior application information:			Examiner _____
			Group/Art Unit: _____

19. CORRESPONDENCE ADDRESS

☒ Customer Number or Bar Code Label	05514 (Insert Customer No. or Attach bar code label here)	or ☐ Correspondence address below
NAME		
Address		
City	State	Zip Code
Country	Telephone	Fax



44

72

CLAIMS	(1) FOR	(2) NUMBER FILED	(3) NUMBER EXTRA	(4) RATE	(5) CALCULATIONS
	TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.18(a))	19-20 =	0	X \$ 18.00 =	\$ 0.00
	INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.18(b))	1-3 =	0	X \$ 80.00 =	\$ 0.00
	MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (if applicable) (37 CFR 1.18(c))			\$270.00 =	\$ 0.00
				BASIC FEE (37 CFR 1.18(d))	\$710.00
	Total of above Calculations =				\$710.00
	Reduction by 50% for filing by email entity (Note 37 CFR 1.9, 1.27, 1.28).				
	TOTAL =				\$710.00

20. Small entity status

- a. ☐ A small entity statement is enclosed
- b. ☐ A small entity statement was filed in the prior nonprovisional application and such status is still proper and desired.
- c. ☐ is no longer claimed.

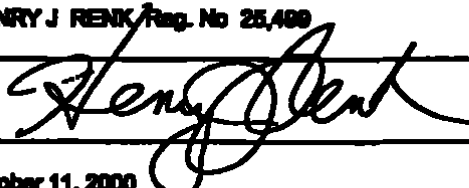
21. ☒ A check in the amount of \$ 710.00 to cover the filing fee is enclosed.

22. ☒ A check in the amount of \$ 40.00 to cover the recordal fee is enclosed.

23. The Commissioner is hereby authorized to credit overpayments or charge the following fees to Deposit Account No. 08-1205:

- a. ☒ Fees required under 37 CFR 1.18.
- b. ☒ Fees required under 37 CFR 1.17
- c. ☐ Fees required under 37 CFR 1.18.

002181-68898960

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT REQUIRED	
NAME	HENRY J RENK Reg. No 25,489
SIGNATURE	
DATE	October 11, 2000

INVENTOR INFORMATION

Inventor One Given Name Fu-Ming
Family Name Lee
Postal Address Line One 2102 Cherrington Drive
City Katy
State or Province Texas
Country United States
City of Residence Katy
State or Province of Residence Texas
Country of Residence United States
Citizenship Country United States
Inventor Two Given Name Joseph C
Family Name Gentry
Postal Address Line One 419 Wilchester
City Houston
State or Province Texas
Country United States
City of Residence Houston
State or Province of Residence Texas
Country of Residence United States
Citizenship Country United States
Inventor Three Given Name Randi
Family Name Wright Wytcherley
Postal Address Line One 6933 Springhill Community Road
City Belgrade
State or Province Montana
Country United States
City of Residence Belgrade
State or Province of Residence Montana
Country of Residence United States
Citizenship Country United States
Inventor Four Given Name Lucia
Family Name Cretoiu
Postal Address Line One Apt 3704
Postal Address Line Two 2300 Briarwest Boulevard
City Houston
State or Province Texas
Country United States
City of Residence Houston
State or Province of Residence . Texas
Country of Residence United States
Citizenship Country Romania

002101.68898960

45

7

Inventor Five Given Name Calambur
Family Name Shyamkumar
Postal Address Line One 2600 Westerland, No 924
City Houston
State or Province Texas
Country United States
City of Residence Houston
State or Province of Residence Texas
Country of Residence United States
Citizenship Country India

CORRESPONDENCE INFORMATION

Correspondence Customer Number 05514
Fax (212) 218-2200

APPLICATION INFORMATION

Title Line One PROCESS OF REMOVING SULFUR
Title Line Two COMPOUNDS FROM GASOLINE

Total Drawing Sheets 2
Formal Drawings? Yes
Application Type Utility
Docket Number 1762 5600
Secrecy Order in Parent Appl ? No

REPRESENTATIVE INFORMATION

Representative Customer Number 05514

PRIOR FOREIGN APPLICATIONS

Foreign Application One None
Priority Claimed No

002T01-68898960

46

2

47 82
1

- 1 -

TITLE

5 **PROCESS OF REMOVING SULFUR COMPOUNDS FROM GASOLINE**

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 This application claims priority to U S Provisional
Application No 60/182,022, filed February 11, 2000 and
herein incorporated by reference in its entirety

15 **Field of the Invention**

 The invention relates to hydrocarbon refining, and more
particularly to a process for removing sulfur compounds
from gasoline

20 **Description of the Related Art**

 The major source of gasoline sulfur (up to 98%) is from
the gasoline produced from fluid catalytic cracking
25 (FCC), which comprises 30 to 70% of the gasoline pool
One of the most effective ways to remove the sulfur
from gasoline is to hydrotreat the FCC gasoline - - - - -
However, this stream contains significant amounts of

09686889-101200

olefinic compounds, and hydrotreating these compounds substantially reduces the octane rating of the blended gasoline

5 The typical current approach is to fractionate the FCC gasoline into a light fraction containing non-thiophene type sulfur compounds and hydrocarbons boiling below the boiling point of thiophene (84° C), and a heavy fraction containing all the thiophene-type sulfur
10 compounds and heavier hydrocarbons The light fraction is then treated in a caustic washing unit (such as a Merox unit) to remove the non-thiophene type of sulfurs The heavy fraction is fed to a hydrodesulfurization (HDS) unit to eliminate the
15 thiophene type of sulfurs All olefins which have boiling points higher than thiophene are subject to HDS treatment, resulting in a reduction of octane rating

U S Patent Number 4,053,369 discloses a two-liquid
20 phase extractive distillation process for the separation of aromatics and non-aromatics which extracts sulfur compounds in the process However, the disclosure of the above patent is limited to extractive distillation operated with 2 liquid phases in the
25 extractive distillation column

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention is related to the incorporation of an
30 extractive process into refining processes to simultaneously extract sulfur compounds and reject olefinic compounds in the hydrocarbon streams Particularly preferred streams for use with the
invention are derived from, for example, a coker
35 naphtha source, a thermal steam cracked source or a

09686889-101200

fluid catalytic cracker (FCC) unit Gasoline from a
FCC unit is particularly preferred for use with the
invention

5 According to the invention, only the extract stream
with the sulfur concentrates is hydrodesulfurized with
a conventional or improved HDS (hydrodesulfurization)
unit In this way, the octane rating of the
10 desulfurized FCC gasoline can be preserved, since the
olefinic compounds with higher octane rating are
rejected by the extractive process from the stream,
which is treated in the HDS unit

15 A process to remove sulfur compounds from a gasoline
stream containing olefins and sulfur compounds
according to the invention comprises subjecting a
gasoline stream to an extractive process to concentrate
the sulfur compounds in an extract stream and reject
olefins to a raffinate stream, and subjecting only said
20 extract stream to hydrodesulfurization to remove sulfur
compounds

25 In particularly preferred embodiments the process
according to the invention comprises an extractive
distillation process conducted in an extractive
distillation column substantially without a two-liquid
phase region

30 The selection of the operating parameters of an
extractive distillation column, including the
appropriate pressures, temperatures, reflux ratios, and
solvents used, to avoid a two-phase region is within
the skill of the ordinary artisan --

35

00201.6898960

49

X

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 depicts a process incorporating gasoline desulfurization according to an embodiment of the invention

Figure 2 is a process flow diagram of a process incorporating gasoline desulfurization according to an embodiment of the invention

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Extractive processes within the scope of the invention include extractive distillation (ED) or liquid-liquid extraction (LLE). A schematic diagram of one of the embodiments is presented in Figure 1. The full range of the FCC gasoline is fed to an extractive process where a proper extractive solvent or mixed solvent is used to extract the sulfur compounds and aromatics into an extract stream. At the same time, olefinic, naphthenic, and paraffinic compounds in the gasoline stream are rejected by the solvent into a raffinate stream. The sulfur compounds include mainly mercaptans, sulfides, disulfides, thiophenes, benzothiophenes and dibenzothiophenes. The extract stream (with sulfur concentrates) is then fed to an HDS unit for sulfur removal. The desulfurized extract stream can be recombined with the raffinate stream for gasoline blending or routed to an aromatics recovery unit to purify the benzene, toluene and xylenes. The preferred process is extractive distillation, due to its higher efficiency for extracting all the sulfur compounds and rejecting olefins in the FCC gasoline as compared with the liquid-liquid extraction process,

09686889.101200

using the same solvent. Since the raffinate (overhead) stream from the ED column contains only a minor amount of sulfurs (mainly non-thiophene type), caustic washing (a Merox unit) is not required. This is one of the major advantages of this technology.

Another advantage of this invention is that the extract stream from the ED process contains 60 to 90 % aromatics. This stream can optionally be fed to the second-stage hydrotreater and aromatic extraction unit of an ethylene plant, or, after hydrodesulfurization, to a reformat extraction unit to recover benzene or full-range aromatics.

Referring to a generalized embodiment depicted schematically in Figure 1, heavy gas oil feed 2 and residue flasher tops 4 are fed to fluid catalytic cracking unit 6. A line 8 from the fluid catalytic cracking unit 6 feeds catalytic cracker fractionator 9. The light product of the catalytic cracker fractionator, including catalytic cracker gas 10, may be removed from the top, and heavy cycle oil 12, removed at the bottom, other fractions, such as light cycle oil 14 and heavy gas oil 16, may be removed for further processing and/or recycling. Light naphtha fraction 18 is fed to an extractive process unit 20 (for example a liquid-liquid extraction or extractive distillation column) while heavy naphtha fraction 21 is fed to the hydro-treating unit 28. Extractive unit 20 produces desulfurized light naphtha raffinate stream 22 and a bottom extract stream 24 containing sulfur compounds and aromatics. An optional benzene or benzene concentrate stream may be taken at 26. Pursuant to the invention, only the bottom extract stream 24 from the extractive process unit 20 is

5 treated in hydro-treating unit 28 Desulfurized light
naphtha gasoline raffinate stream 22 of the extractive
unit 20 and desulfurized heavy naphtha 32 from the
hydrotreating unit 28 may be combined to make product
stream 34 Hydrogen is added to the hydrotreating unit
28 Besides desulfurized heavy naphtha 32,
hydrotreating unit 28 produces lights 38 and hydrogen
sulfide (H_2S) 40 which may be further treated in a Claus
unit (not shown) Fractionator 9 is sometimes referred
10 to herein as a "prefractionator column " The light
fraction fed to the extractive process 20 from the
prefractionator column is sometimes referred to herein
as an "overhead stream," and a heavy fraction forwarded
to the hydrotreating unit is sometimes referred to as a
15 "bottom stream "

Contrary to the suggestion contained in U S Patent
Number 4,053,369, the inventors herein have found that
a two-liquid phase region should preferably be avoided
20 in the extractive distillation according to the
invention, since it reduces the solvent performance in
the ED column

To illustrate this point, experiments were carried out
25 in a one-stage ED unit, where antisolvent (water) was
added to the solvent (sulfolane) to ensure or expand a
second liquid phase in the mixture Three portions of
ED solvent were mixed in the ED unit with one portion
of feed liquid containing 34.4 wt% of n-hexane, 32.9
30 wt% of 1-hexene, 32.4 wt% benzene, and 0.21 wt%
thiophene The mixture was heated up to its boiling
point at a pressure of approximately 645 mm Hg under
total reflux The equilibrium vapor phases are
summarized in Table 1

002101.68898960

52

1

Table 1

	<u>Composition</u>	<u>No Solvent</u>	<u>Sulfolane</u>	<u>Sulfolane +5%</u> <u>Water</u>
	n-hexane	36 1	45 1	44 8
5	1-hexane	37 9	43 0	42 5
	benzene	25 8	11 9	13 5
	thiophene	0 17	0 06	0 08

002107.68888960

10 From Table 1, sulfolane with 5% water (an example of an expanded two-liquid phase extractive distillation) shows higher vapor composition of benzene and thiophene and lower vapor composition of 1-hexene than were obtained with sulfolane alone as the solvent. This demonstrates that the presence of a two-liquid phase

15 region in the ED unit causes the solvent to extract less thiophene and more 1-hexene. In other words, less sulfur-containing compound is extracted, and less olefin is rejected using a two-liquid phase system. The two liquid phase solvent also extracted less

20 benzene (aromatics). Therefore, two-liquid phases in the ED unit produced no benefit in terms of sulfur extraction and olefin rejection at all. In fact, it should be avoided or minimized in this application.

25 The inventors herein used data previously published (F M Lee, Ind Eng Chem Process Des Dev, Vol 25, No 4, 1986, pp 949-57, incorporated herein by reference in its entirety) to show that the presence of a two-liquid phase region has a negative impact on ED

30 performance in desulfurization of gasoline.

Two solvents were chosen for the comparison: di-n-propyl sulfone (DPS) which has high solubility for

69
54

22

hydrocarbons and forms a single-liquid phase at the solvent-to-feed ratios (S/F) from 2.0 to 8.0, and sulfolane (SULF) which has lower solubility for hydrocarbons and tends to form two liquid phases at low S/F. Some of the experimental data from a one-stage ED unit are presented in Tables 2 and 3.

Table 2

Solvent	S/F	n-C ₇ in liq. (wt%)	n-C ₇ in vap. (wt%)	α	Liq. Phases
(no solvent)	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
Notes	1	Hydrocarbon feed was an n-heptane and toluene mixture			
	2	Both DPS and SULF solvents contained 4.0 wt% water			
	3	α is the relative volatility of n-heptane over toluene, $\alpha = (Y_1/X_1)/(Y_2/X_2)$ where Y_1 and Y_2 are the vapor composition of the components 1 and 2, respectively, X_1 and X_2 are the liquid compositions			

002101.6888860

Table 3

Solvent	H ₂ O	n-C ₇ in liq. (wt%)	n-C ₇ in vap. (wt%)	α	Liq. Phases
DPS	0	30 49	58 23	3 18	1
SULF	0	30 45	72 64	6 06	1
DPS	2 0	30 49	56 18	2 92	1
SULF	2 0	30 45	72 85	6 13	1
DPS	4 0	30 49	58 55	3 22	1
SULF	4 0	30 45	72 90	6 14	1

- Notes
- 1 S/F = 8 0
 - 2 H₂O is the wt% of water in the solvent
 - 3 Hydrocarbon feed was an n-heptane and toluene mixture
 - 4 α is the relative volatility of n-heptane over toluene, $\alpha = (Y_1 X_2) / (Y_2 X_1)$ where Y₁ and Y₂ are the vapor composition of the components 1 and 2, respectively, X₁ and X₂ are the liquid compositions

As shown in Table 2, DPS demonstrated a better performance (higher α values) than SULF under the same experimental conditions, where the mixture with SULF had two-liquid phase (at S/F = 2 0 to 4 0) due to lower solubility of SULF than DPS. However, the data in Table 3 showed that SULF has much higher selectivity than DPS when both solvents were under single-liquid phase condition at a high S/F (S/F = 8 0). These data clearly indicate that two-liquid phase operation is detrimental to the selectivity of the ED solvents and the performance of the process, and should be avoided whenever possible.

Based on the above experimental demonstration, we prefer to select ED solvents, which will provide single-liquid phase in the ED column of for extracting

09686889.101200

5 sulfur and rejecting olefins in the FCC gasoline
Also, the boiling point of the ED solvents should be
high enough to be recovered in the solvent stripper and
not to contaminate the extracted products The non-
limiting solvent examples include sulfolane, 3-
methylsulfolane, 2,4-dimethylsulfolane, 3-
ethylsulfolane, N-methyl pyrrolidone, 2-pyrrolidone, N-
ethyl pyrrolidone, N-propyl pyrrolidone, N-formyl
morpholine, dimethylsulfone, diethylsulfone,
10 methylethylsulfone, dipropylsulfone, dibutylsulfone,
tetraethylene glycol, triethylene glycol, dimethylene
glycol, ethylene glycol, ethylene carbonate, propylene
carbonate, and mixtures thereof The presently
preferred solvents are sulfolane, 3-methylsulfolane, N-
15 formyl morpholine, 2-pyrrolidone, dipropylsulfone,
tetraethylene glycol, and mixtures thereof

In the process according to an embodiment of the
invention, the extractive distillation solvent includes
20 a co-solvent For example, a preferred solvent
comprises sulfolane with 3-methylsulfolane, N-formyl
morpholine, 2-pyrrolidone, dipropylsulfone,
tetraethylene glycol, water, heavy sulfur residuals
from FCC gasoline, or mixtures thereof as a co-solvent

25 FCC gasoline contains many different types of sulfur
species, including, without limitation, mercaptans,
sulfides, disulfides, thiophenes, and benzothiophenes
The heavy sulfur species, mainly benzothiophenes, have
30 been shown previously to enhance the solvent
selectivity See, for example, F M Lee & D M Coombs,
Ind Eng Chem Res , Vol 27, No 1, 1988, pp 118-23,
incorporated herein by reference. - - -

0968688 .1 1200

56
72

An experiment was conducted in a one-stage ED unit using sulfolane and sulfolane containing heavy residual sulfurs from FCC gasoline as the solvents. The hydrocarbon feed was 30 wt% n-heptane and 70 wt% toluene at a S/F of 3.0. Some of the experimental data are presented in Table 4.

Table 4

		Wt% H ₂ O	n-C ₇ in Vapor (wt%)	Toluene in vapor (wt%)	α
	Solvent System in Solvent				
10	Sulfolane	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
	Sulfolane	1.0	65.9	34.1	4.51
	with Heavy	2.0	65.2	34.8	4.37
	Residual	3.0	65.0	35.0	4.33
	Sulfurs	4.0	64.2	35.8	4.18

Based on the α values (solvent selectivity) in Table 4, it is obvious that the heavy residual sulfur compounds improved the performance of sulfolane solvent in the ED unit. Thus, an aspect of the invention is the inclusion of heavy residual sulfur compounds in the extractive distillation solvent to improve selectivity.

Since the heavier sulfur species, such as benzothiophene, have stronger bonding with the ED solvents than hydrocarbons having similar boiling points, these heavier species tend to stay in the lean ED solvent after the hydrocarbons are stripped from the solvent. This makes it easier to control the amount of sulfur in the lean ED solvent by adjusting the operating conditions of the solvent stripper. To prove this point, we mixed 1.7 wt% benzothiophene and 98.3 wt% sulfolane in a one-stage ED unit and heated the

mixture to 180° C under 370 mm Hg pressure (anticipated solvent stripper temperature) Benzothiophene concentration dropped to 1.17 wt% after 85 minutes, to 1.10 wt% after 146 minutes, and to 0.82 wt% after 326 minutes. Heavier sulfur compounds will have even stronger bonding with the solvent than benzothiophene.

To prevent accumulation of heavy sulfurs and hydrocarbons in the lean solvent, a slip stream of the lean solvent is water-extracted to remove the solvent, leaving heavy sulfurs and hydrocarbons behind. To demonstrate this concept, a one-stage extraction test was performed by contacting one portion of the mixture containing 84% sulfolane and 16% benzothiophene with 20 portions of water at 50° C. After a one-stage extraction, the aqueous phase contained 99% sulfolane (the solvent) and 1% benzothiophene, while the organic phase contained 6% sulfolane and 94% benzothiophene. We expect the components can be completely separated using a few more extraction stages. The inventors have also found that both heavy sulfurs and hydrocarbons are insoluble in water even after 6-stage water extraction. The aqueous phase can be recycled to the solvent stripper to recover the solvent and provide a small amount of stripping steam.

The following examples demonstrate the effectiveness of the inventive ED process for extracting the sulfur components and rejecting olefin components in the FCC gasoline.

09686889.101200

2

58

EXAMPLES

Example 1

5 The experiment was conducted in a one-stage ED unit
In this study, we used benzene (B), 1-hexene (1-H),
n-hexane (n-H), thiophene (TH), methyl propanethiol
(MP), and ethylmethyl sulfide (EMS), to represent,
respectively, aromatics, olefins, paraffins,
10 thiophenes, mercaptans, and sulfides The mixture was
fed to the ED unit and heated to its bubble point under
total reflux After the vapor and liquid equilibrium
was achieved, samples were withdrawn from both the
liquid and vapor phases for analysis Then, sulfolane
15 was added to the mixture in the ED unit at a solvent-
to-feed ratio (S/F) of 3.0 and the new mixture was
heated to the bubble point again before sampling The
experimental results are summarized in Table 5

Table 5
Overhead (Raffinate) Composition of the ED Unit

Hydrocarbon feed compositions:	32.53 wt% benzene (B), 38.53 wt% n-hexane (n-H), 28.68 wt% 1-hexene (1-H), 0.083 wt% methyl propanethiol (MP), 0.110 wt% ethyl methyl sulfide (EMS), and 0.073 wt% thiophene (TH)						
Solvent:	Sulfolane						
Pressure:	640 mm Hg						
Temperature:	63.1° C						
Composition (wt%)	S/F	B	n-H	1-H	MP	EMS	TH
No Solvent	0	26.91	39.80	33.05	0.058	0.133	0.059
30 Sulfolane	3.0	12.07	50.62	37.77	0.044	0.081	0.021
(S/F = 3.0)/No Solvent		0.45	1.26	1.14	0.76	0.61	0.39

35 The compositions shown in the Table 5 are the overhead (raffinate) compositions, so the lower the value, the better the solvent extraction The values of the

002101-68898960

65
60

22

concentrations of all the sulfur species at S/F of 3.0 are significantly lower than the values obtained under the "no-solvent" condition. To express the affinity of the solvent for the sulfur species quantitatively, the ratio of the respective concentration values at S/F of 3.0 to the corresponding values at no solvent is given in the bottom row of Table 5. As shown in Table 5, these ratios for the sulfur-containing compounds are all well below 1.00, which means the solvent extracts all types of sulfur species in the ED unit. Therefore, we rank the affinity of the solvent to the sulfur compounds in the following sequence: Thiophene (0.39) > Ethyl methyl sulfide (0.61) > Methyl propanethiol (0.76).

Thus all types of sulfur compounds can be completely extracted to the bottoms of an ED column with reasonable theoretical stages. Of course, a certain amount of sulfur is allowed in the overhead stream from the ED column for gasoline blending without the treatment of caustic washing.

For 1-hexene as well as n-hexane, the ratios were both significantly greater than 1.00, which indicates that the solvent enhances the rejection of both compounds compared to the distillation without solvent.

Example 2

Actual FCC gasoline was used as the feedstock for this example. The composition of the FCC gasoline is given in Table 6.

002101-68898960

Table 6

	Component	Wt%	Simulated Distillation - D2887	
			b-off IBP	21.4° C
5	Paraffins	4.84		
	Isoparaffins	30.48	5	39.6
	Olefins	26.95	10	53.5
	Naphthenes	11.75	15	56.9
	Aromatics	24.62	20	62.1
10	Unknown	1.37	25	69.4
			30	72.2
			35	78.6
			40	85.7
15	Light sulfur gases	5	45	90.4
	Thiols	59	50	98.6
	Sulfides	8	55	105.6
	Thiophenes	584	60	111.4
	Tetrahydrothiophenes	70	65	114.8
	benzothiophenes	216	70	124.9
20	Dihydrobenzothiophenes	12	75	137.4
	Disulfides	1	80	139.7
			85	145.7
			90	162.2
25			95	181.3
			FWP	220.6

The FCC gasoline with the properties shown in Table 6 was fed to a one-stage ED unit along with sulfolane containing 0.5 wt% water as the ED solvent at a S/F of 3.0. The unit was then heated to the boiling point (70° C) under 638 mm Hg pressure in total reflux. After the vapor-liquid equilibrium was achieved, both vapor and liquid phases were sampled for analysis. Results of the analysis are summarized in Table 7.

Table 7

	Sulfur (ppm)	Paraffins (vol %)	Iso-paraffins (vol %)	Olefins (vol %)	Naphthenes (vol %)	Aromatics (vol %)
Feed	923	5.52	30.10	29.99	11.42	22.97
Raffinate	84	6.97	42.17	43.94	5.41	1.51
40 Raffinate/Feed	0.09	1.26	1.40	1.47	0.47	0.07

As shown in Table 7, with a 3.0 solvent-to-feed ratio, more than 90 % of the sulfur was extracted by the solvent (from 923 ppm in the feed to 84 ppm in the raffinate) in a one-

stage ED unit The solvent simultaneously rejected olefins, as well as paraffins and isoparaffins, to the raffinate stream As expected, aromatics were substantially extracted by the solvent

5

Example 3

An ED process simulation and design were carried out according to the following conditions

10

- ED solvent Sulfolane
- Co-solvent Water 0.1-1.0 wt%
- Solvent to Feed ratio 3.3-3.7 (wt %)
- Extractive Distillation column
- Top pressure 1.5 - 1.7 Kg/cm²
- Theoretical stages 30 - 35
- Reflux ratio 0.2 - 0.5
- Solvent Recovery Column
- Top Pressure 0.3 - 0.7 Kg/cm²
- Theoretical stages 18 - 22
- Reflux ratio 0.3 - 0.5
- Stripping Steam/HC 0.1 - 0.4 (wt %)

15

20

25

30

35

The process flow diagram is shown in Figure 2 FCC gasoline with the composition given in Table 6 is preheated in E-201 and fed into the middle part of the ED column C-201 Lean solvent cooled in E-202 is fed to the top of the column In a vapor-liquid operation, the solvent will extract the sulfur compounds into the bottoms of the column along with the aromatic components, while rejecting the olefins and saturates into the overhead as raffinate The column overhead vapor is condensed in E-203 and a portion of this stream is recycled back to the column as reflux, with the remaining raffinate sent to gasoline blending tank The raffinate contains most of the olefins and only trace amount

002101-68898960

62

2

of sulfur compounds (caustic treatment is not necessary)
Column C-201 will be reboiled with E-204 and will be
operated under a slightly positive overhead pressure

- 5 Rich solvent containing solvent, aromatics and sulfur
compounds will be withdrawn from the bottom of C-201 and fed
to the solvent recovery column C-202 The hydrocarbon will
be separated from the solvent producing a lean solvent in
the bottom of the column for recycling to ED column C-201
10 The C-202 column will be operated under moderate vacuum
conditions to minimize the bottom temperature of the column
Furthermore, stripping steam originating from the system
water balance and inventory will be injected into the base
of the column to assist in the stripping operation The
15 column overhead vapor will be condensed in E-206 and a part
of this will be used as reflux while the rest, the extract
product will be directed to a HDS unit to produce
desulfurized gasoline
20 Water collected in the overhead of Column C-201 and Column
C-202 will be removed from D-201 and D-202 and sent to the
water wash column (with only a few trays), C-204 A small
part of the lean solvent from the bottom of C-202 will be
sent to C-204 to contact with water counter-currently to
25 extract the solvent components, leaving the heavy
hydrocarbon and sulfur components in the raffinate phase to
be purged periodically from the top of C-204 The extract
phase containing water and a small amount of solvent
components, will be pumped from the bottom of C-204
30 Normally, this stream will be recycled to the bottom of
C-202 to generate stripping steam When necessary, a small
portion of the stream will be fed to a small solvent
regenerator, G-203, through heat exchanger, -E-209 -The
35 solvent components are stripped in C-203 under proper vacuum
and temperature, and are recycled to the bottom of C-202

09686889.101200

The heavy solvent residuals will be purged periodically from the bottom of C-203

Lean solvent from solvent recovery column will be sent to a series of heat exchangers to recover heat before being sent to the extractive distillation column

Optionally, the operating conditions of Column C-202, such as column pressure, reboiler temperature, and amount of steam stripping can be adjusted to allow certain amount of heavy sulfurs to stay in the lean solvent. Heavy sulfurs in the lean solvent should enhance the lean solvent performance in Column C-201

The results of the process simulation shown in Figure 2 based on the above conditions are summarized in Table 8

Table 8

	<u>Sulfur</u> (wt%)	<u>Paraffins</u> (wt%)	<u>Iso- paraffins</u> (wt%)	<u>Olefins</u> (wt%)	<u>Naphthenes</u> (wt%)	<u>Aromatics</u> (wt%)
Feed (100%)	0.09	5.17	28.84	25.35	11.82	26.02
Raffinate (64%)	0.01	5.92	42.03	42.43	9.59	0.02
Extract (36%)	0.24	6.13	0.84	2.76	16.3	73.71
% Extracted	96.0	42.68*	1.06	3.5	49.64*	100.0

* Higher % extracted due to significantly higher boiling fractions in the feed

The simulation results shown in Table 8 confirm that the ED process extracts more than 96% of sulfur compounds and nearly all the aromatics, and rejects up to 99% olefins

We claim

- 1 A process to remove sulfur compounds from a gasoline
stream containing olefins and sulfur compounds
5 comprising subjecting a gasoline stream to an
extractive process to concentrate the sulfur compounds
in an extract stream and reject olefins to a raffinate
stream, and subjecting only said extract stream to
hydrodesulfurization to remove sulfur compounds
10
- 2 The process according to Claim 1 wherein said gasoline
stream comprises single and multi-ring aromatics,
single and multi-ring naphthenes, olefins, paraffins,
thiophenes, benzothiophenes, sulfides, disulfides,
15 thiols, tetrahydrothiophenes, and
dihydrobenzothiophenes, having boiling points ranging
from about 50 to about 250° C
- 3 A process according to claim 1, wherein said
20 extractive process comprises an extractive
distillation with an extraction distillation solvent
- 4 A process according to claim 3, further comprising
conducting said extractive distillation in an
25 extraction distillation column substantially without a
two-phase region
- 5 A process according to claim 3, further comprising
conducting said extractive distillation in an
30 extraction distillation column and operating said
column with a solvent, reflux ratio, and column
pressure such that a two-liquid phase region in said
extractive distillation process is minimized

002101-68888960

- 6 A process according to Claim 2, wherein the boiling
points range between about 50 °C and about 220° C, and
further comprising a prefractionation column to remove
benzothiophenes and high molecular weight sulfur
compounds from said gasoline stream
- 7 A process according to claim 6, further comprising
feeding an overhead stream from said prefractionation
column to said extractive distillation process and
feeding a bottom stream from said prefractionation
column to a hydrodesulfurization process
- 8 A process according to claim 3 wherein the extractive
distillation solvent is selected from the group
consisting of sulfolane, 3-methylsulfolane, 2,4-
dimethylsulfolane, 3-ethylsulfolane, N-methyl
pyrrolidone, 2-pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone, N-
propyl pyrrolidone, N-formyl morpholine,
dimethylsulfone, diethylsulfone, methylethylsulfone,
dipropylsulfone, dibutylsulfone, tetraethylene glycol,
triethylene glycol, dimethylene glycol, ethylene
glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate, and
mixtures thereof.
- 9 The process according to claim 8, wherein the
extractive distillation solvent comprises sulfolane
with 3-methylsulfolane, N-formyl morpholine, 2-
pyrrolidone, dipropylsulfone, tetraethylene glycol,
water, heavy sulfur residuals from FCC gasoline, or
mixtures thereof as a co-solvent
- 10 The method according to Claim 9 wherein the extraction
distillation solvent is stripped, and heavy sulfur
residuals remain in a lean fraction of said solvent

09686889-101200

71
66
M

after stripping, in an amount effective to enhance the solvent selectivity

- 5 11 The process of claim 10, further comprising extracting a slip stream of said lean solvent with water to prevent a build up of said heavy sulfur residuals
- 10 12 The process according to claim 1, further comprising combining the extract stream with the raffinate stream after said step of subjecting said extract stream to hydrodesulfurization
- 15 13 The process according to claim 1 further comprising feeding a stream resulting from said extractive process to an aromatic purification unit or a reformat purification unit to produce benzene or full-range aromatics
- 20 14 The process according to claim 13, wherein said aromatic purification unit is part of an ethylene plant
- 25 15 The process according to claim 1, wherein said gasoline stream is provided from a fluid catalytic cracking reactor
- 30 16 The process according to claim 15, wherein the raffinate stream is recycled to the fluid catalytic cracking reactor
- 17 The process according to claim 15 wherein said raffinate stream is fed to a unit that converts the olefins into lower molecular weight olefins - -

002101-68898960

76
67

2

18 The process according to claim 17, wherein said unit converts the olefins in said raffinate stream to C₂-C₄ olefins

5 19 The process according to claim 1 wherein the gasoline stream is derived from a fluid catalytic cracking unit, a coker naphtha source, or a thermal steam cracked source

10 BY MAIL 114092v1

002707-68898960

ABSTRACT

5 A process for the removal of sulfur compounds from a hydrocarbon stream is disclosed In a preferred embodiment, the process includes extractive distillation of a gasoline stream from a fluid catalytic cracker to reject olefins to a raffinate stream and simultaneously extract sulfur compounds to an extract stream

NY MAIN 114022 v1

10

002707-6888889-101200

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY
FOR PATENT APPLICATION
(Page 1)

As a below named inventor I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name;

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

**PROCESS OF REMOVING SULFUR
COMPOUNDS FROM GASOLINE**

the specification of which ☒ is attached hereto ☐ was filed on _____ as United States Application No. or PCT International Application No. _____ and was amended on _____ (if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understood the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR §1.56.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. §119(a)-(d) or §365(b), of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or § 365(a) of any PCT international application which designates at least one country other than the United States, listed below and have also identified below any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Country	Application No.	Filed (Day/Mo/Yr.)	(Yes/No) Priority Claimed
---------	-----------------	--------------------	------------------------------

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. § 120 of any United States application(s), or § 365(c) of any PCT international application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT international application in the manner provided by the first paragraph of 35 U.S.C. § 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 C.F.R. § 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of this application.

Application No.	Filed (Day/Mo/Yr.)	Status (Patent, Pending, Abandoned)
60/182,022	February 11 2000	Pending

I hereby appoint the practitioners associated with the firm and Customer Number provided below to prosecute this application and to transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith, and direct that all correspondence be addressed to the address associated with that Customer Number:

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
Customer Number: 82514

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like as made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full Name of Sole or First Inventor: FU-MING LEE
Inventor's signature: [Signature]
Date: Oct. 4, 2000 Citizenship/Subject of: UNITED STATES
Residence: 2102 Cherrington Drive
Katy, Texas 77450
Post Office Address: 2102 Cherrington Drive
Katy, Texas 77450

002101.68898960

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY
FOR PATENT APPLICATION
(Page 2)

Full Name of Second Joint Inventor, if any, JOSEPH C. GENTRY
Second Inventor's signature Joseph C. Gentry
Date 10-4-00 Citizen/Subject of UNITED STATES
Residence 419 Wilchester
Houston, Texas 77079
Post Office Address 419 Wilchester
Houston, Texas 77079

Full Name of Third Joint Inventor, if any, RANDI WRIGHT WYTCHELEY
Third Inventor's signature Randi Wright Wythesley
Date 10-2-00 Citizen/Subject of UNITED STATES
Residence 6933 Springhill Community Road
Belgrade, Montana 59714
Post Office Address 6933 Springhill Community Road
Belgrade, Montana 59714

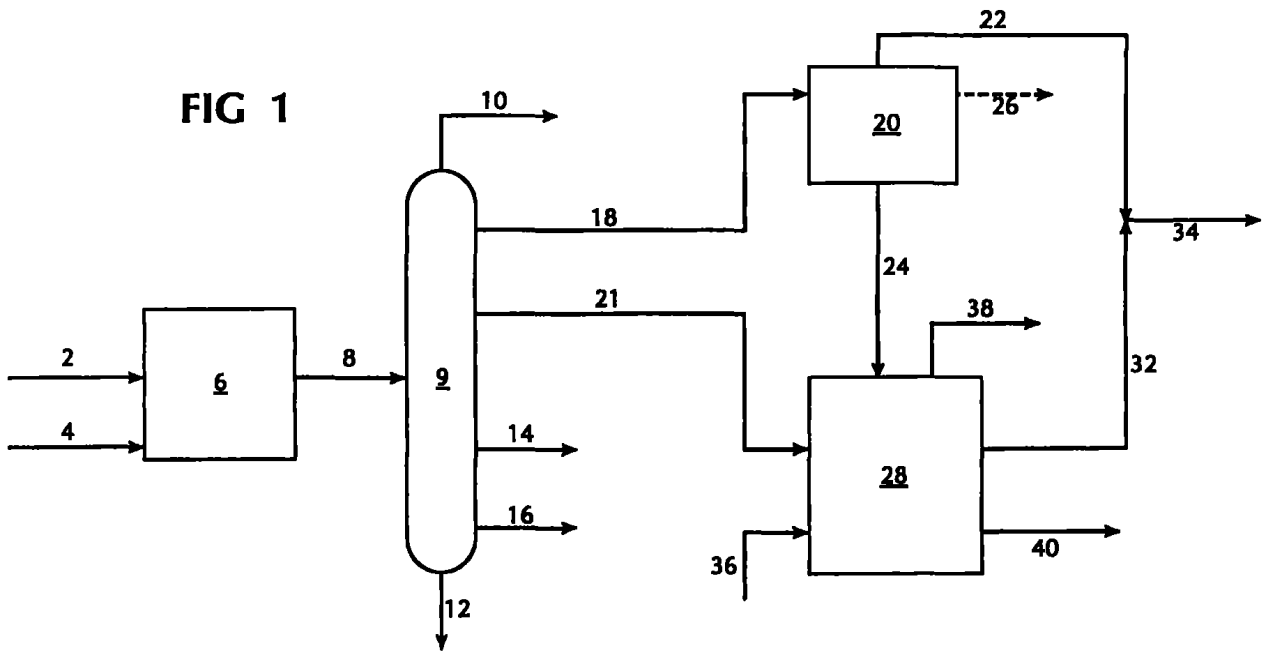
Full Name of Fourth Joint Inventor, if any, LUCIA CROTOIU
Fourth Inventor's signature L. Crociu
Date 10-4-00 Citizen/Subject of ROMANIA
Residence 2300 Briarwest Boulevard, Apt. 3704
Houston, Texas 77077
Post Office Address 2300 Briarwest Boulevard, Apt. 3704
Houston, Texas 77077

Full Name of Fifth Joint Inventor, if any, CALAMBUR SHYAMKUMAR
Fifth Inventor's signature C. Shyam Kumar
Date 10-4-00 Citizen/Subject of INDIA
Residence 2600 Westerland, No. 924
Houston, Texas 77063
Post Office Address 2600 Westerland, No. 924
Houston, Texas 77063

09686889.101200

+

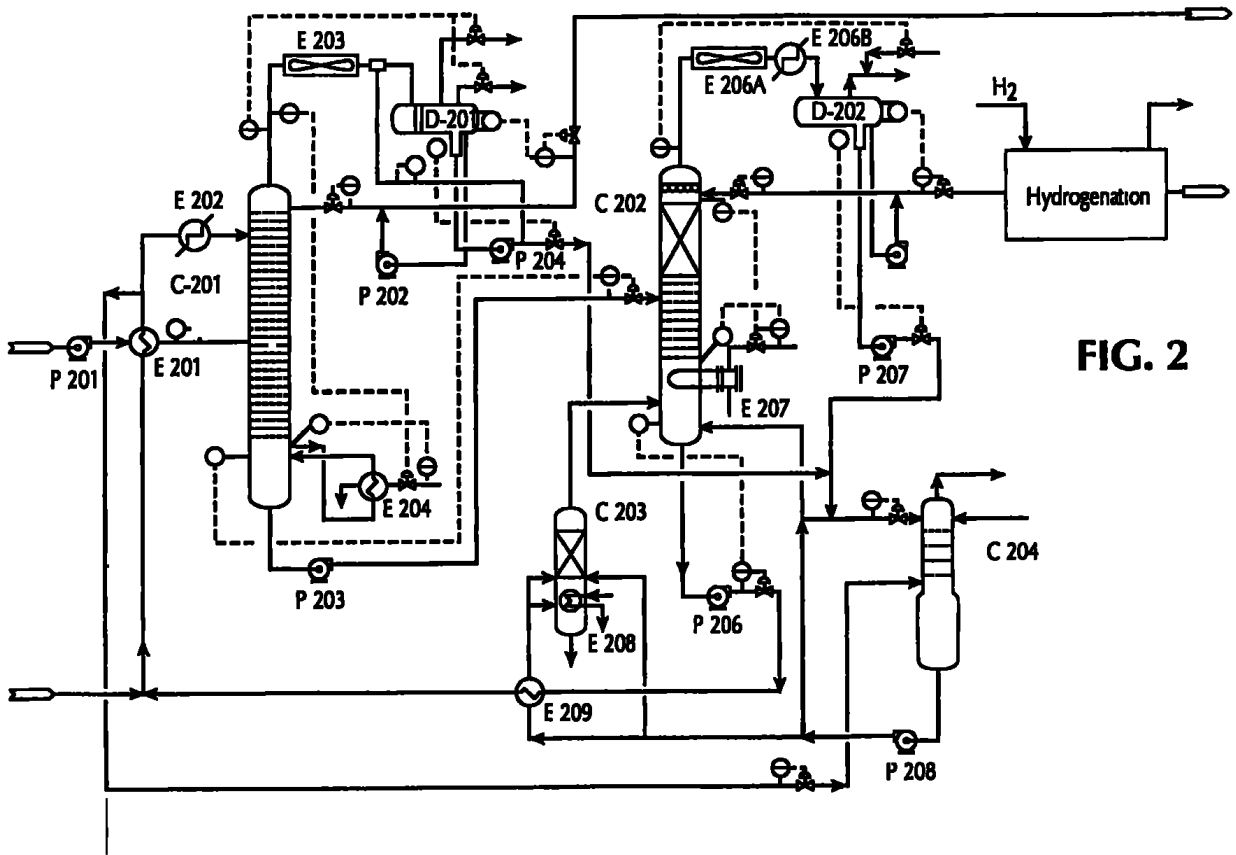
FIG 1



+

32

32



39

30
24

**TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL CASTELLANO de la Solicitud de
Patente de los Estados Unidos No 09/686,889 relacionada con**

**PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA
GASOLINA**

X
2

**ANEXOS La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No 09/
686,889 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente,
Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados
Unidos de América**

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

**DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE
AMÉRICA**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Diciembre 29, 2000

**ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE
ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS DE
LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE
PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS
REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE
PRESENTACIÓN BAJO LA NORMA 35USC 111**

**NUMERO DE SOLICITUD 09/686,889
FECHA DE PRESENTACION Octubre 12, 2000**

**Por autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
M.Lee (Firmado)
M LEE
Funcionario de Certificaciones**

SELLO ADHERIDO

TÍTULO

PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA GASOLINA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta solicitud reivindica prioridad de la Solicitud provisional US No 60/182,022, presentada el 11 de Febrero, 2000, y la cual se incorpora aquí en su totalidad a modo de referencia.

Campo de la Invención

La invención se relaciona con la refinación de hidrocarburos, y más particularmente, a un proceso para extraer compuestos de azufre de la gasolina

Descripción del Arte Relacionado

La principal fuente de azufre en la gasolina (hasta el 98 %) se deriva de la gasolina producida de la fractura catalítica de fluido (FCC), que comprende entre el 30 y el 70 % de las existencias de gasolina. Una de las formas más eficaces de extraer el azufre de la gasolina es tratar hidráulicamente la gasolina de la fractura FCC. Sin embargo, esta corriente contiene cantidades significativas de compuestos olefinicos, y el tratamiento hidráulico de estos compuestos reduce sustancialmente el grado de octano de la gasolina mezclada.

El enfoque característico actual consiste en fraccionar la gasolina de la fractura 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 US No 4,053,369 divulga 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

76 82

extracción operada con dos fases líquidas en la columna de destilación por extracción

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 producción de coque, una fuente de fractura térmica por vapor o una unidad de fractura catalítica de fluido (FCC). Para uso con la invención se prefiere sobretodo gasolina proveniente de una unidad de fractura catalítica de fluido.

De acuerdo con la invención, únicamente la corriente de extractos con los concentrados de azufre es hidro desulfurada en una unidad hidro desulfuradora (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 hidro desulfuradora.

De acuerdo con 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 hidro desulfuración únicamente dicha corriente de extractos con el fin de extraer los compuestos de azufre.

En las modalidades 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 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

77

La Figura 1 ilustra un proceso que incorpora la desulfuración de la gasolina de acuerdo con una modalidad de la invención.

La Figura 2 es un diagrama de flujo de un proceso que incorpora la desulfuración de la gasolina de acuerdo con una modalidad de la invención

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES 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 modalidades. La gama completa de la gasolina FCC es 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 olefinicos, nafténicos y parafinicos 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 hidro desulfuración para la extracción del azufre. La corriente de extractos desulfurada puede ser combinada 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 hidro tratador de segunda etapa y a la unidad de extracción de aromáticos de una planta de etileno, o, luego de la hidro desulfuración, a una unidad de extracción de reformados para recuperar el benceno o la gama completa de aromáticos.

7

Haciendo referencia a una modalidad 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 la fractura catalítica de fluido 6. Una línea 8 de la unidad de fractura catalítica 6 alimenta el fraccionador de fractura catalítica 9. El producto liviano del fraccionador de fractura catalítica, incluido el gas de fractura catalítica 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.

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 de fraccionado previo". A veces en este contexto se hace referencia a la fracción liviana alimentada al proceso extractivo 20 desde la columna de fraccionado previo 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 US 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 anti solvente (agua) con el fin de garantizar ampliar una segunda

79 85
/

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 alrededor de 645 mm Hg bajo reflujo total En la Tabla 1 se presenta un resumen de las fases de vapor de equilibrio

Tabla 1

Composición	Sin solvente	Sulfolano	Sulfolano +5 % de agua
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 reducirlo

Los presentes inventores utilizaron información anteriormente publicada (F M Lee, Ind Eng Chem Process Des Dev, Vol 25, No 4, 1986, páginas 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.

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

85/86

baja En las Tablas 2 y 3 se presentan algunos de los datos experimentales de una unidad ED de una etapa.

47

Tabla 2

Solvente	S/A	n-C ₇ en lig (% pesos	n-C ₇ en vap (% peso)	α	Fases líquidas
(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 DPF 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

Tabla 3

Solvente	H ₂ O	n-C ₇ en lig (% pesos	n-C ₇ en vap (% peso)	α	Fases líquidas
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

- 87
81
- 4 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

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 = 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 la 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 morfina, 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 morfina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de tetraetileno y sus mezclas.

En el proceso, según una modalidad de la invención, el solvente de destilación por extracción incluye un co-solvente. Por ejemplo, un solvente preferido comprende sulfolano con 3-metilsulfolano, N-formil morfina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de tetraetileno, agua, residuos de azufres pesados de la gasolina de FCC o mezclas de estos como co-solvente.

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

82 88

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 fractura 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

Sistema de solvente	% por peso H ₂ O en solvente	n-C ₇ en vapor (% peso)	Tolueno en vapor % peso	α
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 con Azufres Residuales Pesados	1,0	65,9	34,1	4 51
	2,0	65,2	34,8	4 37
	3,0	65,0	35,0	4 33
	4,0	64,2	35,8	4 18

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 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, se mezclan 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.

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 compuestas de azufre y rechazar componentes de olefinas de la gasolina producida por la fractura catalítica de fluido.

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.

84 90

Tabla 5

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

Composiciones de hidrocarburos 32,53 % por peso de benceno (B), 38,52 % por peso de n-hexano (n-H), 28,68 % por peso de 1-hexeno (1-H), 0,083 % por peso de propanetiol de metilo (MP), 0,110 % por peso sulfuro de etilmetilo (EMS) y 0,073 % por pese de tiofeno (TH)

Solvente Sulfolano

Presión 640 mm Hg

Temperatura 62 1 11 C

Composición (%Peso)	S/A	B	n-H	1-H	MP	EMS	TH
Sin solvente	0	26,91	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	1,26	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.

12-85-91

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

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
	PPM	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	58 4	60	111,4
Tetrahidrotiofenos	70	65	114,8
Benzotiofenos	21 6	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

La gasolina de fractura 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. Enseguida, 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

	Azufre (Ppm)	Parafinas (vol %)	Iso- Parafinas (vol %)	Olefinas (vol %)	Naftenos (vol %)	Aromáticos (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.

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
- Co-solvente 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/cm²
- 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/cm²
- Etapas teóricas 18 a 22
- Relación de reflujo 0,3 a 0,5

87-93

- Corriente de rectificación/HC

0,1 a 0,4 (peso)

En la Figura 2 se aprecia el diagrama de flujo del proceso. La gasolina de la fractura FCC con la composición que se detalla en la Tabla 6 se calienta previamente 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 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 hidrodesulfuración 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-202 se 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

15 ✓ 94 88

solventes, C-203, a través del termo permutador 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 termo permutadores 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 hervidor 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

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- Azufre (% peso)	Parafinas (% peso)	Parafinas (% peso)	Olefinas (% peso)	N-afteños (% peso)	Aromáticos (% 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	96,0	42,68*	1,06	3,5	49,64*	100,0

* Se extrajo un porcentaje más alto debido a las fracciones de ebullición 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

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 hidro desulfuración con el fin de extraer los compuestos de azufre

2 El proceso de la Reivindicación 1, donde dicha corriente de gasolina comprende aromáticos de uno y de múltiples anillos y olefinas, parafinas, tiofenos, benzotiofenos, sulfuros, disulfuros, tioles, totrahidrotiofenos, dihidrobenzotiafenos y naftenos de uno y de múltiples anillos, con puntos de ebullición que varían entre 50 y 250°C aproximadamente

3 El proceso de la Reivindicación 1, donde dicho proceso extractivo comprende una destilación por extracción con un solvente de destilación por extracción

4 El proceso de la Reivindicación 3, que además consiste en hacer dicha destilación por extracción en una columna de destilación por extracción sustancialmente sin una región bifásica

5 El proceso de 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 El proceso de la Reivindicación 2, donde los puntos de ebullición fluctúan entre aproximadamente 50°C y 220°C, y que además comprende una columna de fraccionamiento previo para extraer benzotiofenos y compuestos de azufre de peso molecular alta de dicha corriente de gasolina.

7 El proceso de la Reivindicación 6, que además consiste en alimentar una corriente superior proveniente de dicha columna de fraccionamiento previo a dicho proceso de destilación por extracción y alimentar una corriente inferior desde dicha columna de fraccionamiento previo hacia un proceso de hidro desulfuración

✓ 96
90

✓

8 El proceso según la Reivindicación 3, donde 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 morfina, dimetilsulfona, dietilsulfona, metiletilsulfona, dipropilsulfona, dibutilsulfona, glicol de tetraetilo, glicol de trietilo, glicol de dimetilo, glicol de etileno, carbonato de etileno, carbonato de propileno y sus mezclas

9 El proceso de la Reivindicación 8, donde el solvente de destilación por extracción comprende sulfolano con 3-metilsulfolano, N-formil morfina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de tetraetilo, agua, residuos de azufre pesado de gasolina del craqueo FCC, o mezclas de estos como co-solvente

10 El método de la Reivindicación 9, donde 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 de 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 hidro desulfuración.

13 El proceso de 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

14 El proceso de la Reivindicación 13, donde dicha unidad de purificación aromática forma parte de una planta de etileno

15 El proceso de la Reivindicación 1, donde dicha corriente de gasolina proviene de un reactor de fractura catalítica de fluido

16 El proceso de la Reivindicación 15, donde la corriente de refinado es reciclada al reactor de fractura catalítica de fluido

18 97
a1

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

18 El proceso de la Reivindicación 17, donde dicha unidad convierte las olefinas en dicha corriente de refinado en olefinas C₂-C₆

19 El proceso de la Reivindicación 1, donde la corriente de gasolina se deriva de una unidad de fractura catalítica de fluido, una fuente nafta de producción de coque, o una fuente de fractura por vapor térmico

EXTRACTO

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

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO
TERMINADA ESTE 11 DE FEBRERO, 2001

83869/2002
92

8

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 04, 2000

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111**

APPLICATION NUMBER 60/182,022

FILING DATE February 11, 2000

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



L. Edelen

**L. EDELEN
Certifying Officer**

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(e).

DOCKET NUMBER		1762 5600		Type a plus sign (+) inside this box.	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)					
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND OTHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)		
Lee	Fu-Ming		Katy Texas		
Gentry	Joseph	C.	Houston, Texas		
Wytcherry	Randi	W	Belgrade, Montana		
Cretou	Lucia		Houston, Texas		
Shyamkumar	Calambur		Houston Texas		
TITLE OF THE INVENTION (250 characters max)					
PROCESS FOR REMOVING SULFUR COMPOUNDS FROM GASOLINE					
CORRESPONDENCE ADDRESS					
FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO 30 Rockefeller Plaza New York, New York 10112-3801 Telephone No. (212) 218-2100					
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
☒ Specification	Number of Pages 22		☐ Small Entity Statement		
☒ Drawing(s)	Number of Sheets 2		☐ Other (specify)		
METHOD OF PAYMENT (check one)					
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fee				PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT (\$)	150.00
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency in filing fee and credit any overpayment to Deposit Account Number 06-1205					

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government

☐ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE

Henry J. Renk

DATE

February 10, 2000

TYPED or PRINTED NAME HENRY J. RENK

REGISTRATION NO 25,499

(if appropriate)

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT FILING ONLY

101
94

16

- 1 -

TITLE

5

PROCESS OF REMOVING SULFUR COMPOUNDS FROM GASOLINE

BACKGROUND OF THE INVENTION

10

Field of the Invention

The invention relates to hydrocarbon refining, and more particularly to a process for removing sulfur compounds from gasoline

15

Description of the Related Art

20

The major source of gasoline sulfur (up to 98%) is from the gasoline produced from fluid catalytic cracking (FCC), which comprises 30 to 70% of the gasoline pool. One of the most effective ways to remove the sulfur from gasoline is to hydrotreat the FCC gasoline. However, this stream contains significant amounts of olefinic compounds, and hydrotreating these compounds substantially reduces the octane rating of the blended gasoline

25

102
05

5 The typical current approach is to fractionate the FCC gasoline into a light fraction containing non-thiophene type sulfur compounds and hydrocarbons boiling below the boiling point of thiophene (84° C), and a heavy fraction containing all the thiophene-type sulfur compounds and heavier hydrocarbons. The light fraction is then treated in a caustic washing unit (such as Merox unit) to remove the non-thiophene type of sulfurs. The heavy fraction is fed to a hydrodesulfurization (HDS) unit to eliminate the thiophene type of sulfurs. All olefins which have boiling points higher than thiophene are subject to HDS treatment, resulting in a reduction of octane rating.

10

15 U S Patent Number 4,053,369 suggests that a two-liquid phase extractive distillation process can extract sulfur compounds and reject olefins in FCC gasoline. However, the disclosure of the above patent is limited to extractive distillation operated with 2 liquid phases in the extractive distillation column.

20

SUMMARY OF THE INVENTION

25 This invention is related to the incorporation of an extractive process into refining processes to simultaneously extract sulfur compounds and reject olefinic compounds in the hydrocarbon streams. Particularly preferred streams for use with the invention are derived from, for example, coker naptha sources, a thermal steam cracked source or a fluid catalytic cracker (FCC) unit. Gasoline from a FCC unit is particularly preferred for use with the invention.

30

35 According to the invention, only the extract stream with the sulfur concentrates is hydrodesulfurized with a

103
96

64

conventional or improved HDS (hydrodesulfurization)
unit In this way, the octane rating of the
desulfurized FCC gasoline can be preserved, since the
olefinic compounds with higher octane rating are
5 rejected by the extractive process from the stream,
which is treated in the HDS unit

A process to remove sulfur compounds from a gasoline
stream containing olefins and sulfur compounds according
10 to the invention comprises subjecting a gasoline stream
to an extractive process to concentrate the sulfur
compounds in an extract stream and reject olefins to a
raffinate stream, and subjecting only said extract
stream to hydrodesulfurization to remove sulfur
15 compounds

In particularly preferred embodiments the process
according to the invention comprises an extractive
distillation process conducted in an extractive
20 distillation column substantially without a two-liquid
phase region

The selection of the operating parameters of an
extractive distillation column, including the
25 appropriate pressures, temperatures, reflux ratios, and
solvents used, to avoid a two-phase region is within
the skill of the ordinary artisan

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

30 Figure 1 depicts a process incorporating gasoline
desulfurization according to an embodiment of the
invention

Figure 2 is a process flow diagram of a process incorporating gasoline desulfurization according to an embodiment of the invention

5 **DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS**

Extractive processes within the scope of the invention include extractive distillation (ED) and liquid-liquid extraction (LLE) A schematic diagram of one of the
10 embodiments is presented in Figure 1 The full range of the FCC gasoline is fed to an extractive process where a proper extractive solvent or mixed solvent is used to extract the sulfur compounds and aromatics into an
15 extract stream At the same time, olefinic, naphthenic, and paraffinic compounds in the gasoline stream are rejected by the solvent into a raffinate stream The sulfur compounds include mainly mercaptans, sulfides, disulfides, thiophenes, benzothiophenes and
20 dibenzothiophenes The extract stream (with sulfur concentrates) is then fed to an HDS unit for sulfur removal The desulfurized extract stream can be recombined with the raffinate stream for gasoline blending or routed to an aromatics recovery unit to
25 purify the benzene, toluene and xylenes The preferred process is extractive distillation, due to its higher efficiency for extracting all the sulfur compounds and rejecting olefins in the FCC gasoline as compared with the liquid-liquid extraction process, using the same solvent Since the raffinate (overhead) stream from the
30 ED column contains only a minor amount of sulfurs (mainly non-thiophene type), caustic washing (a Merox unit) is not required This is one of the major advantages of this technology

Another advantage of this invention is that the extract stream from the ED process contains 60 to 90 % aromatics. This stream can optionally be fed to the second-stage hydrotreater and aromatic extraction unit of an ethylene plant, or, after hydrodesulfurization, to a reformat extraction unit to recover benzene or full-range aromatics.

Contrary to the suggestion contained in U S Patent Number 4,053,369, the inventors herein have found that a two-liquid phase region should preferably be avoided in the extractive distillation according to the invention, since it reduces the solvent performance in the ED column.

To illustrate this point, experiments were carried out in a one-stage ED unit, where antisolvent (water) was added to the solvent (sulfolane) to ensure or expand a second liquid phase in the mixture. Three portions of ED solvent were mixed in the ED unit with one portion of feed liquid containing 34.4 wt% of n-hexane, 32.9 wt% of 1-hexene, 32.4 wt% benzene, and 0.21 wt% thiophene. The mixture was heated up to its boiling point at a pressure of approximately 645 mmHg under total reflux. The equilibrium vapor phases are summarized in Table 1.

106
99

Table 1

	<u>Composition</u>	<u>No Solvent</u>	<u>Sulfolane</u>	<u>Sulfolane +5%</u> <u>Water</u>
	n-hexane	36 1	45 1	44 8
5	1-hexane	37 9	43 0	42 5
	benzene	25 8	11 9	13 5
	thiophene	0 17	0 06	0 08

77

17
13
11
10
10
12
10
10
11
13
13
13
13

10 From Table 1, sulfolane with 5% water (an example of an expanded two-liquid phase extractive distillation) shows higher vapor composition of benzene and thiophene and lower vapor composition of 1-hexene than were obtained with sulfolane alone as the solvent This demonstrates that the presence of a two-liquid phase region in the ED unit causes the solvent to extract less thiophene and more 1-hexene In other words, less sulfur-containing compound is extracted, and less olefin is rejected using a two-liquid phase system The two liquid phase solvent also extracted less benzene (aromatics) Therefore, 15 two-liquid phases in the ED unit produced no benefit in terms of sulfur extraction and olefin rejection at all In fact, it reduces the solvent performance in this application 20

25 The inventors herein used data previously published (F M Lee, Ind Eng Chem Process Des Dev , Vol 25, No 4, 1986, pp 949-57) to show that the presence of a two-liquid phase region has a negative impact on ED performance in desulfurization of gasoline

30 Two solvents were chosen for the comparison di-n-propyl sulfone (DPS) which has high solubility for hydrocarbons and forms a single-liquid phase at the

100

solvent-to-feed ratios (S/F) from 2 0 to 8 0, and
sulfolane (SULF) which has lower solubility for
hydrocarbons and tends to form two-liquid phase at low
S/F Some of the experimental data from a one-stage ED
unit are presented in Tables 2 and 3

69

Table 2

	<u>Solvent</u>	<u>S/F</u>	<u>n-C₇ in</u>		<u>n-C₇ in</u>		<u>α</u>	<u>Liq</u>
			<u>liq (wt%)</u>		<u>vap. (wt%)</u>			<u>Phases</u>
10	(no solvent)	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
15	DPS	4 0	50	45	78	18	3 52	1
	SULF	4 0	50	38	75	22	2 99	2
20	Notes	1	Hydrocarbon feed was an n-heptane and toluene mixture					
		2	Both DPP and SULF solvents contained 4 0 wt% water					
		3	α is the relative volatility of n-heptane over toluene, $\alpha = (Y_1 X_2) / (Y_2 X_1)$ where Y_1 and Y_2 are the vapor composition of the components 1 and 2, respectively, X_1 and X_2 are the liquid compositions					
25								

101 108

Table 3

	<u>Solvent</u>	<u>H₂O</u>	<u>n-C₇ in liq</u> <u>(wt%)</u>	<u>n-C₇ in vap.</u> <u>(wt%)</u>	<u>g</u>	<u>Liq Phases</u>
5	DPS	0	30 49	58 23	3 18	1
	SULF	0	30 45	72 64	6 06	1
	DPS	2 0	30 49	56 18	2 92	1
	SULF	2 0	30 45	72 85	6 13	1
		3 0				
10		3 0				
	DPS	4 0	30 49	58 55	3 22	1
	SULF	4 0	30 45	72 90	6 14	1
	Notes	1	S/F = 8 0			
		2	H ₂ O is the wt% of water in the solvent			
15		3	Hydrocarbon feed was an n-heptane and toluene mixture			
		4	Both DPF and SULF solvents contained 4 0 wt% water			
		5	α is the relative volatility of n-heptane over toluene, $\alpha = (Y_2 X_1) / (Y_1 X_2)$ where Y_1 and Y_2 are the vapor composition of the components 1 and 2, respectively, X_1 and X_2 are the liquid compositions			
20						

As shown in Table 2, DPS demonstrated a better performance (higher α values) than SULF under the same experimental conditions, where the mixture with SULF had two-liquid phase (at S/F = 2 0 to 4 0) due to lower solubility of SULF than DPS. However, the data in Table 3 showed that SULF has much higher selectivity than DPS when both solvents were under single-liquid phase condition at a high S/F (S/F = 8 0). These data clearly indicate that two-liquid phase operation is detrimental to the selectivity of the ED solvents and the performance of the process, and should be avoided whenever possible.

Based on the above experimental demonstration, we prefer to select ED solvents, which will provide single-liquid phase in the ED column of for extracting sulfur and rejecting olefins in the FCC gasoline. Also, the boiling point of the ED solvents should be high enough to be recovered in the solvent stripper and not to contaminate the extracted products. The non-limiting solvent examples include sulfolane, 3-methylsulfolane, 2,4-dimethylsulfolane, 3-ethylsulfolane, N-methyl pyrrolidone, 2-pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone, N-propyl pyrrolidone, N-formyl morpholine, dimethylsulfone, diethylsulfone, methylethylsulfone, dipropylsulfone, dibutylsulfone, tetraethylene glycol, triethylene glycol, dimethylene glycol, ethylene glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate, and mixtures thereof. The presently preferred solvents are sulfolane, 3-methylsulfolane, N-formyl morpholine, 2-pyrrolidone, dipropylsulfone, tetraethylene glycol, and mixtures thereof.

In the process according to an embodiment of the invention, the extractive distillation solvent includes a co-solvent. For example, a preferred solvent comprises sulfolane with 3-methylsulfolane, N-formyl morpholine, 2-pyrrolidone, dipropylsulfone, tetraethylene glycol, water, heavy sulfur residuals from FCC gasoline, or mixtures thereof as a co-solvent.

FCC gasoline contains many different types of sulfur species, including, without limitation, mercaptans, sulfides, disulfides, thiophenes, and benzothiophenes. The heavy sulfur species, mainly benzothiophenes, have been shown previously to enhance the solvent selectivity. See, for example, F M Lee & D M Coombs, Ind Eng Chem Res, Vol 27, No 1, 1988, pp 118-23.

An experiment was conducted in a one-stage ED unit using sulfolane and sulfolane containing heavy residual sulfurs from FCC gasoline as the solvents. The hydrocarbon feed was 30 wt% n-heptane and 70 wt% toluene at a S/F of 3.0. Some of the experimental data are presented in Table 4.

Table 4

Solvent System		Wt% H ₂ O in Solvent	n-C ₇ in Vapor (wt%)	Toluene in vapor (wt%)	α
Sulfolane	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
Sulfolane with Heavy Residual Sulfurs	1	0	65.9	34.1	4.51
	2	0	65.2	34.8	4.37
	3	0	65.0	35.0	4.33
	4	0	64.2	35.8	4.18

Based on the α values (solvent selectivity) in Table 4, it is obvious that the heavy residual sulfur compounds improved the performance of sulfolane solvent in the ED unit. Thus, an aspect of the invention is the inclusion of heavy residual sulfur compounds in the extractive distillation solvent to improve selectivity.

Since the heavier sulfur species, such as benzothiophene have stronger bonding with the ED solvents than hydrocarbons having similar boiling points, these heavier species tend to stay in the lean ED solvent after the hydrocarbons are stripped from the solvent. This makes it easier to control the amount of sulfur in the lean ED solvent by adjusting the operating conditions of the solvent stripper. To prove this point, we mixed 1.7 wt% benzothiophene and 98.3 wt% sulfolane in a one-stage ED unit and heated the mixture to 180° C under 370 mmHg pressure (anticipated solvent

104/11

stripper temperature) Benzothiophene concentration
dropped to 1.17 wt% after 85 minutes, to 1.10 wt% after
146 minutes, and to 0.82 wt% after 326 minutes. Heavier
sulfur compounds will have even stronger bonding with
the solvent than benzothiophene

2

To prevent accumulation of heavy sulfurs and
hydrocarbons in the lean solvent, a slip stream of the
lean solvent is water-extracted to remove the solvent,
leaving heavy sulfurs and hydrocarbons behind. To
demonstrate this concept, a one-stage extraction test
was performed by contacting one portion of the mixture
containing 84% sulfolane and 16% benzothiophene with 20
portions of water at 50° C. After a one-stage
extraction, the aqueous phase contained 99% sulfolane
(the solvent) and 1% benzothiophene, while the organic
phase contained 6% sulfolane and 94% benzothiophene. We
expect the components can be completely separated using
a few more extraction stages. The inventors have also
found that both heavy sulfurs and hydrocarbons are
insoluble in water even after 6-stage water extraction.
The aqueous phase can be recycled to the solvent
stripper to recover the solvent and provide a small
amount of stripping steam.

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

The following examples demonstrate the effectiveness of
the inventive ED process for extracting the sulfur
components and rejecting olefin components in the FCC
gasoline

30

PS 12

EXAMPLES

Example 1

5 The experiment was conducted in a one-stage ED unit In
this study, we used benzene (B), 1-hexene (1-H),
n-hexane (n-H), thiophene (TH), methyl propanethiol
(MP), and ethylmethyl sulfide (EMS), to represent,
10 respectively, aromatics, olefins, paraffins, thiophenes,
mercaptans, and sulfides The mixture was fed to the ED
unit and heated to its bubble point under total reflux
After the vapor and liquid equilibrium was achieved,
samples were withdrawn from both the liquid and vapor
15 phases for analysis Then, sulfolane was added to the
mixture in the ED unit at a solvent-to-feed ratio (S/F)
of 3.0 and the new mixture was heated to the bubble
point again before sampling The experimental results
are summarized in Table 5

Table 5
Overhead (Raffinate) Composition of the ED Unit

Hydrocarbon feed compositions	32.53 wt% benzene (B) 38.52 wt% n-hexane (n-H) 28.68 wt% 1-hexene (1-H) 0.003 wt% methyl propanethiol (MP), 0.110 wt% ethyl methyl sulfide (EMS) and 0.073 wt% thiophene (TH)						
Solvent	Sulfolane						
Pressure	640 mmHg						
Temperature	62.1° C						
Composition (wt%)	S/F	B	n-H	1-H	MP	EMS	TH
No Solvent	0	26.91	39.80	33.05	0.058	0.133	0.059
Sulfolane	3.0	12.07	50.02	37.77	0.044	0.081	0.023
(S/F = 3.0)/No Solvent		0.45	1.26	1.14	0.76	0.61	0.39

35 The compositions shown in the Table 5 are the overhead
(raffinate) compositions so the lower the value, the
better the solvent extraction The values of the

concentrations of all the sulfur species at S/F of 3.0 are significantly lower than the values obtained under the "no-solvent" condition. To express the affinity of the solvent for the sulfur species quantitatively, the ratio of the respective concentration values at S/F of 3.0 to the corresponding values at no solvent is given in the bottom row of Table 5. As shown in Table 5, these ratios for the sulfur-containing compounds are all well below 1.00, which means the solvent extracts all types of sulfur species in the ED unit. Therefore, we rank the affinity of the solvent to the sulfur compounds in the following sequence: Thiophene (0.39) > Ethyl methyl sulfide (0.61) > Methyl propanethiol (0.76).

Thus all types of sulfur compounds can be completely extracted to the bottoms of a ED column with reasonable theoretical stages. Of course, a certain amount of sulfur is allowed in the overhead stream from the ED column for gasoline blending without the treatment of caustic washing.

For 1-hexene as well as n-hexane, the ratios were both significantly greater than 1.00, which indicates that the solvent enhances the rejection of both compounds comparing to the distillation without solvent.

Example 2

Actual FCC gasoline was used as the feedstock for this example. The composition of the FCC gasoline is given in Table 6.

107/14

Table 6

	Component	Wt%	Simulated Distillation - D2887	
			%-off IBP	21 4° C
5	Paraffins	4 84		
	Isoparaffins	30 48	5	39 6
	Olefins	30 48	10	53 5
	Naphthenes	11 75	15	56 9
	Aromatics	24 62	20	62 1
10	Unknown	1 37	25	69 4
			30	72 2
		2000	35	78 6
			40	85 7
	Light sulfur gases	5	45	90 4
15	Thiols	59	50	98 6
	Sulfides	8	55	105 6
	Thiophenes	584	60	111 4
	Tetrahydrothiophene	70	65	114 8
20	benzothiophenes	216	70	124 9
	Dihydrobenzothiophe	12	75	137 4
	nes			
	Disulfides	1	80	139 7
			85	145 7
25			90	163 2
			95	181 3
			FBP	220 6

The FCC gasoline with the properties shown in Table 6 was fed to a one-stage ED unit along with sulfolane containing 0.5 wt% water as the ED solvent at a S/F of 3.0. The unit was then heated to the boiling point (70° C) under 638 mmHg pressure in total reflux. After the vapor-liquid equilibrium was achieved, both vapor and liquid phases were sampled for analysis. Results of the analysis are summarized in Table 7.

Table 7

		Sulfur (ppm)	Paraffins (vol %)	Iso- paraffins (vol %)	Olefins (vol %)	Naphthenes (vol %)	Aromatics (vol %)
40	Feed	923	5.52	30.10	29.99	11.42	22.97
	Raffinate	84	6.97	42.17	43.94	5.41	1.51
	Raffinate/ Feed	0.09	1.26	1.40	1.47	0.47	0.07

45

As shown in Table 7, with a 3.0 solvent-to-feed ratio, more than 90 % of the sulfur was extracted by the solvent (from 923 ppm in the feed to 84 ppm in the raffinate) in a one-stage ED unit. The solvent simultaneously rejected olefins, such as paraffins and isoparaffins, to the raffinate stream. As expected, aromatics were substantially extracted by the solvent.

Example 3

An ED process simulation and design were carried out according to the following conditions:

- ED solvent: Sulfolane
- Co-solvent: Water 0.1-1.0 wt%
- Solvent to Feed ratio: 3.3-3.7 (wt %)
- Extractive Distillation column
- Top pressure: 1.5 - 1.7 Kg/cm²
- Theoretical stages: 18 - 22
- Reflux ratio: 0.3 - 0.5
- Stripping steam/H₂C: 0.1 - 0.4 (wt %)

The process flow diagram is shown in Figure 2. FCC gasoline with the composition given in Table 6 is preheated in E-201 and fed into the middle part of the ED column C-201. Lean solvent cooled in E-202 is fed to the top of the column. In a vapor-liquid operation, the solvent will extract the heavy sulfur compounds into the bottoms of the column along with the aromatic components, while rejecting the olefins and non-aromatics into the overhead as raffinate. The column overhead vapor is condensed in E-203 and a portion of this stream is recycled back to the column as reflux, with the remaining raffinate sent to gasoline blending tank. The raffinate contains most of the olefins and only trace amount of sulfur compounds (caustic treatment is not necessary).

Column C-201 will be reboiled with E-204 and will be operated under a slightly positive overhead pressure

5 Rich solvent containing solvent, aromatics and sulfur compounds will be withdrawn from the bottom of C-201 and fed to the solvent recovery column C-202. The hydrocarbon will be separated from the solvent producing a lean solvent in the bottom of the column for recycling to ED column C-201. The C-202 column will be operated under moderate vacuum conditions to minimize the bottom temperature of the column. Furthermore, stripping steam originating from the system water balance and inventory will be injected into the base of the column to assist in the stripping operation. The column overhead vapor will be condensed in E-206 and a part of this will be used as reflux while the rest, the extract product will be directed to a HDS unit to produce desulfurized gasoline.

10

15

20 Water collected in the overhead of Column C-201 and Column C-202 will be removed from D-201 and D-202 and sent to D-204, which generates stripping steam used in the base of Column C-202.

25 A small part of lean solvent will be sent to solvent regenerator C-203 where heavy decomposition products will be distilled away from the solvent and purged periodically. Stripping steam from E-209 will be utilized to assist in the separation of the heavier components, thus integrating the solvent recovery and regeneration operations, avoiding the use of a separate vacuum system. A small part of the lean solvent will be continuously sent to washing system D-204 to remove heavy hydrocarbons and sulfur compounds such as benzothiophenes. Lean solvent from solvent recovery column will be sent to a series of heat exchangers to recover heat before being sent to the extractive distillation column.

30

35

Optionally, the operating conditions of Column C-202, such as column pressure, reboiler temperature, and amount of stream stripping can be adjusted to allow certain amount of heavy sulfurs to stay in the lean solvent. Heavy sulfurs in the lean solvent should enhance the lean solvent performance in Column C-201.

The results of the process simulation shown in Figure 2 based on the above conditions are summarized in Table 8.

Table 8

	<u>Sulfur</u> (ppm)	<u>Paraffins</u> (vol %)	<u>Isoparaffins</u> (vol %)	<u>Olefins</u> (vol %)	<u>Naphthenes</u> (vol %)	<u>Aromatics</u> (vol %)
Feed (100%)	923	5.52	30.10	29.99	11.42	22.97
Raffinate (64%)	84	6.97	42.17	43.94	5.41	1.51
Raffinate/Feed (36%)	0.09	1.26	1.40	1.47	0.47	0.07
% Extracted	96.0	42.68*	1.06	3.5	49.64*	100.0

* Higher % extracted due to significantly higher boiling fractions in the feed.

The simulation results shown in Table 8 confirm that the ED process extracts more than 96 % of sulfur compounds and nearly all the aromatics, and rejects up to 99 % olefins.

We claim

- 1 A process to remove sulfur compounds from a gasoline
stream containing olefins and sulfur compounds
5 comprising, subjecting a gasoline stream to an
extractive process to concentrate the sulfur compounds
in an extract stream and reject olefins to a raffinate
stream, and subjecting only said extract stream to
hydrodesulfurization to remove sulfur compounds
10
- 2 The process according to Claim 1 wherein said gasoline
stream comprises single and multi-ring aromatics,
single and multi-ring naphthenes, olefins, paraffins,
thiophenes, benzothiophenes, sulfides, disulfides,
15 thiols, tetrahydrothiophenes, and
dihydrobenzothiophenes, having boiling points ranging
from about 50 to about 250° C
- 3 A process according to claim 1, wherein said
20 extractive process comprises an extractive
distillation with an extraction distillation solvent
- 4 A process according to claim 3, further comprising
conducting said extractive distillation in an
25 extraction distillation column substantially without a
two-phase region
- 5 A process according to claim 3, further comprising
conducting said extractive distillation in an
30 extraction distillation column and operating said
column with a solvent, reflux ratio, and column
pressure such that a two-liquid phase region in said
extractive distillation process is minimized

- 6 A process according to Claim 2, wherein the boiling
points range between about 50 °C and about 220° C, and
further comprising a prefractionation column to remove
benzothiophenes and high molecular weight sulfur
compounds from said gasoline stream
- 7 A process according to claim 6, further comprising
feeding an overhead stream from said prefractionation
column to said extractive distillation process and
feeding a bottom stream from said prefractionation
column to a hydrodesulfurization process
- 8 A process according to claim 3 wherein the extractive
distillation solvent is selected from the group
consisting of sulfolane, 3-methylsulfolane, 2,4-
dimethylsulfolane, 3-ethylsulfolane, N-methyl
pyrrolidone, 2-pyrrolidone, N-ethyl pyrrolidone, N-
propyl pyrrolidone, N-formyl morpholine,
dimethylsulfone, diethylsulfone, methylethylsulfone,
dipropylsulfone, dibutylsulfone, tetraethylene glycol,
triethylene glycol, dimethylene glycol, ethylene
glycol, ethylene carbonate, propylene carbonate, and
mixtures thereof
- 9 The process according to claim 8, wherein the
extractive distillation solvent comprises sulfolane
with 3-methylsulfolane, N-formyl morpholine, 2-
pyrrolidone, dipropylsulfone, tetraethylene glycol,
water, heavy sulfur residuals from FCC gasoline, or
mixtures thereof as a co-solvent
- 10 The method according to Claim 9 wherein the extraction
distillation solvent is stripped, and heavy sulfur
residuals remain in a lean fraction of said solvent

113

after stripping, in an amount effective to enhance the solvent selectivity

5 11 The process of claim 10, further comprising extracting a slip stream of said lean solvent with water to prevent a build up of said heavy sulfur residuals

10 12 The process according to claim 1, further comprising combining the extract stream with the raffinate stream after said step of subjecting said extract stream to hydrodesulfurization

15 12 The process according to claim 1 further comprising feeding the extract stream to an aromatic purification unit or a reformat purification unit to produce benzene or full-range aromatics

20 13 The process according to claim 12, wherein said aromatic purification unit is part of an ethylene plant

25 14 The process according to claim 1, wherein said gasoline stream is provided from a fluid catalytic cracking reactor

15 The process according to claim 14, wherein the raffinate stream is recycled to the fluid catalytic cracking reactor

30 16 The process according to claim 14 wherein said raffinate stream is fed to a unit that converts the olefins into lower molecular weight olefins

114

22

17 The process according to claim 16, wherein said unit
converts the olefins in said raffinate stream to C₂-
C₆ olefins

5 18 The process according to claim 1 wherein the
gasoline stream is derived from a fluid catalytic
cracking unit, a coker naphtha source, or a thermal
steam cracked source

10

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

NY_00000001 v 1

22

5

10

100-443887-100

Cat Gasoline Desulfurization Scheme Combining Extractive Distillation and Hydrotreating

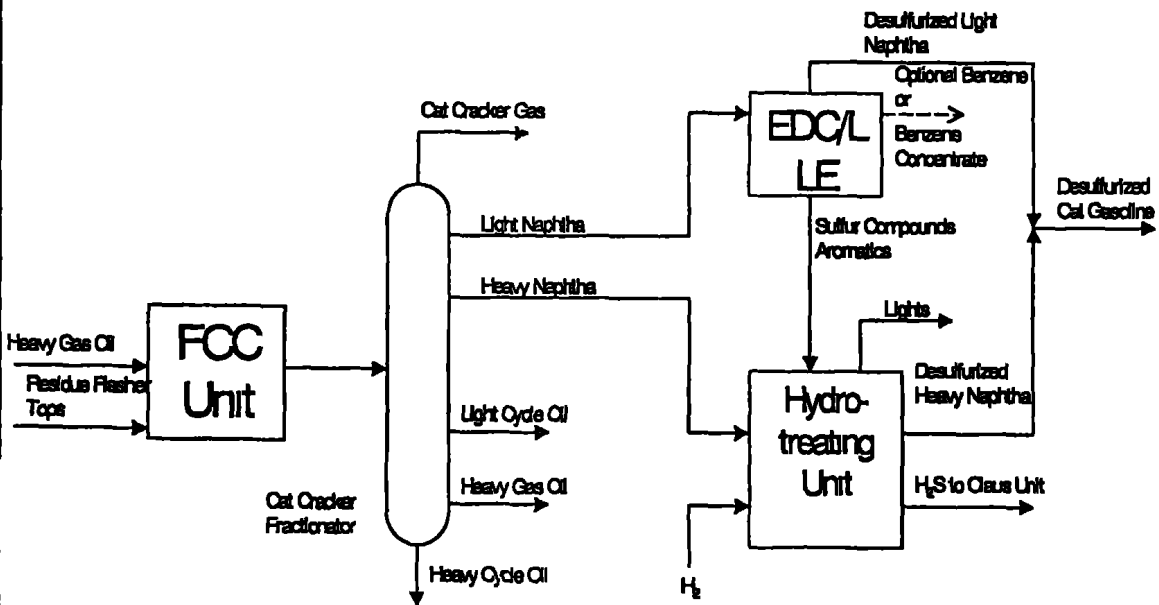
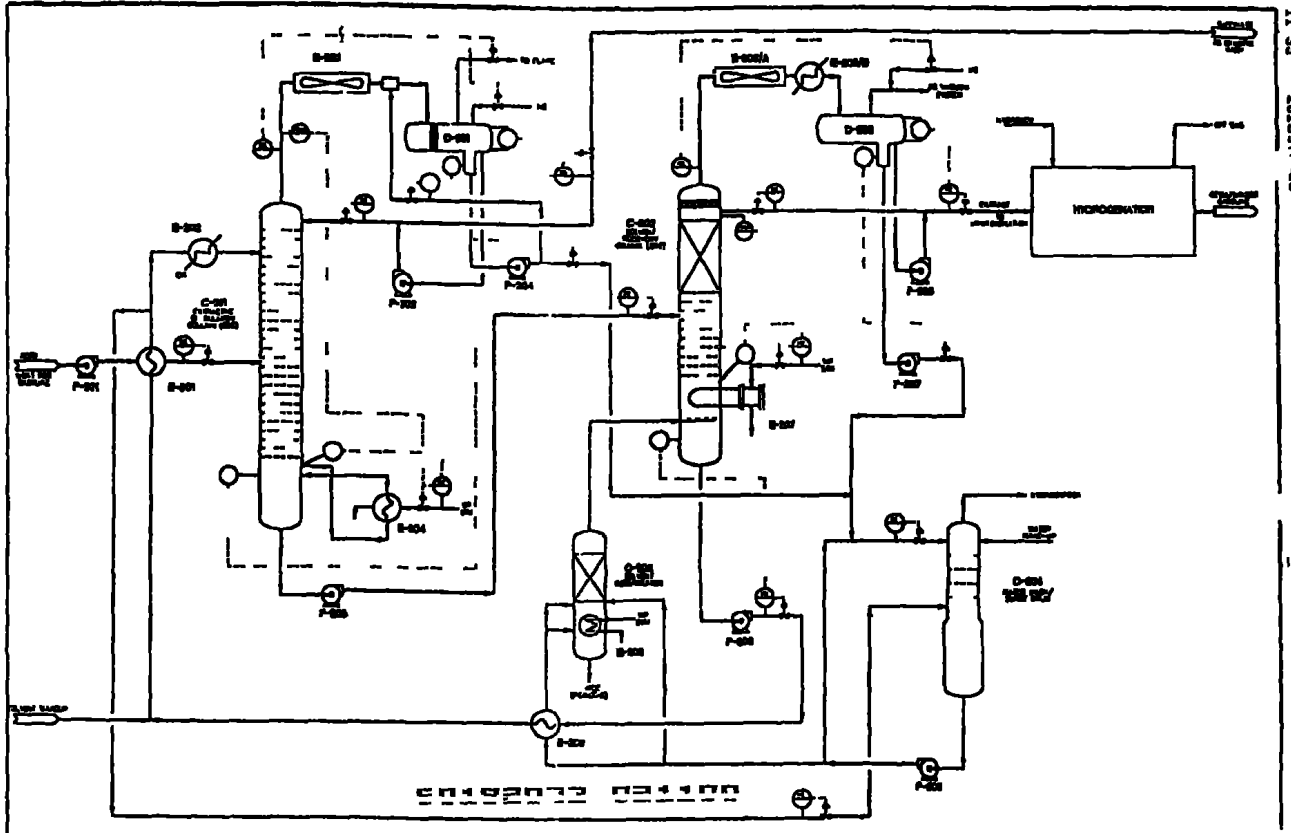


Figure 1

Figure 2



118 126
27

**TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL CASTELLANO de la Solicitud de
Patente de los Estados Unidos No 60/182,022 relacionada con**

**PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA
GASOLINA**

**ANEXOS La Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie No 60/
182,022 arriba mencionada, Declaración y Poder, Solicitud de Patente,
Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados
Unidos de América.**

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

**DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE
AMÉRICA**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Diciembre 04, 2000

**ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE
ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS DE
LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS
UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE
PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS
REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE
PRESENTACIÓN BAJO LA NORMA 35USC 111**

**NUMERO DE SOLICITUD 60/182,022
FECHA DE PRESENTACION Febrero 11, 2000**

**Por autorización del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS
L Edelen (Firmado)
L EDELEN
Funcionario de Certificaciones**

SELLO ADHERIDO

TÍTULO

PROCESO PARA EXTRAER COMPUESTOS DE AZUFRE DE LA GASOLINA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

La invención se relaciona con la refinación de hidrocarburos, y más particularmente, con un proceso para extraer compuestos de azufre de la gasolina

Descripción del Arte Relacionado

La principal fuente de azufre en la gasolina (hasta el 98 %) se deriva de la gasolina producida de la fractura catalítica de fluido (FCC), que comprende entre el 30 y el 70 % de las existencias de gasolina. Una de las formas más eficaces de extraer el azufre de la gasolina es tratar hidráulicamente la gasolina de la fractura FCC. Sin embargo, esta corriente contiene cantidades significativas de compuestos olefinicos, y el tratamiento hidráulico de estos compuestos reduce sustancialmente el grado de octano de la gasolina mezclada

El enfoque característico actual consiste en fraccionar la gasolina de la fractura 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 US No 4,053,369 divulga 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.

RESUMEN DE LA INVENCION

3 120/28

87

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 producción de coque, una fuente de fractura térmica por vapor o una unidad de fractura catalítica de fluido (FCC). Para uso con la invención se prefiere sobretodo gasolina proveniente de una unidad de fractura catalítica de fluido.

De acuerdo con la invención, únicamente la corriente de extractos con los concentrados de azufre es hidro desulfurada en una unidad hidro desulfuradora (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 hidro desulfuradora.

De acuerdo con 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 hidro desulfuración únicamente dicha corriente de extractos con el fin de extraer los compuestos de azufre.

En las modalidades 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 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

La Figura 1 ilustra un proceso que incorpora la desulfuración de la gasolina de acuerdo con una modalidad de la invención.

✓ 121 129

La Figura 2 es un diagrama de flujo de un proceso que incorpora la desulfuración de la gasolina de acuerdo con una modalidad de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES 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 modalidades. La gama completa de la gasolina FCC es 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 olefinicos, nafténicos y parafinicos 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 hidro desulfuración para la extracción del azufre. La corriente de extractos desulfurada puede ser combinada 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 hidro tratador de segunda etapa y a la unidad de extracción de aromáticos de una planta de etileno, o, luego de la hidro desulfuración, a una unidad de extracción de reformados para recuperar el benceno o la gama completa de aromáticos.

Haciendo referencia a una modalidad 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 la fractura catalítica de fluido 6. Una línea 8 de la unidad de fractura catalítica 6

130
122

alimenta el fraccionador de fractura catalítica 9 El producto liviano del fraccionador de fractura catalítica, incluido el gas de fractura catalítica 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 hidro tratamiento 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 hidro tratamiento 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 hidro tratamiento 28 se pueden combinar para crear la corriente de producto 34 Se le agrega hidrógeno a la unidad de hidro tratamiento 28

Aparte del nafta pesado desulfurado 32, la unidad de hidro tratamiento 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 de fraccionado previo" A veces en este contexto se hace referencia a la fracción liviana alimentada al proceso extractivo 20 desde la columna de fraccionado previo como "corriente de salida superior", y a la fracción pesada enviada a la unidad de hidro tratamiento a veces se le denomina "corriente de fondos"

Al contrario de lo que sugiere la Patente US 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 anti solvente (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 alrededor de 645 mm Hg bajo reflujo total En la Tabla 1 se presenta un resumen de las fases de vapor de equilibrio

Tabla 1

Composición	Sin solvente	Sulfolano	Sulfolano +5 % de agua
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 fases 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 reducirlo.

Los presentes inventores utilizaron información anteriormente publicada (FM Lee, Ind Eng Chem Process Des Dev, Vol 25, N 4, 1986, páginas 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.

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

182
124

Solvente	S/A	n-C ₇ en lig (% pesos)	n-C ₇ en vap (% peso)	α	Fases líquidas
(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 DPF 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

Tabla 3

Solvente	H ₂ O	n-C ₇ en lig (% pesos)	n-C ₇ en vap (% peso)	α	Fases líquidas
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, $\alpha = (Y_1X_2)/(Y_2X_1)$ 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

133
125

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 = 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 la 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 sus mezclas.

En el proceso, según una modalidad de la invención, el solvente de destilación por extracción incluye un co-solvente. Por ejemplo, un solvente preferido comprende sulfolano con 3-metilsulfolano, N-formil morfolina, 2-pirrolidona, dipropilsulfona, glicol de tetraetileno, agua, residuos de azufres pesados de la gasolina de FCC o mezclas de estos como co-solvente.

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 fractura 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

Sistema de solvente	% por peso H ₂ O en solvente	n-C ₇ en vapor (% peso)	Tolueno en vapor % peso	α
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

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 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, se mezclan 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.

105
127

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.

10

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

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.

Tabla 5

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

186
128

47

Composiciones de hidrocarburos 32,53 % por peso de benceno (B), 38,52 % por peso de n-hexano (n-H), 28,68 % por peso de 1-hexeno (1-H), 0,083 % por peso de propanetiol de metilo (MP), 0,110 % por peso sulfuro de etilmetilo (EMS) y 0,073 % por pese de tiofeno (TH)

Solvente Sulfolano

Presión. 640 mm Hg

Temperatura 62 1 11 C

Composición (%Peso)	S/A	B	n-H	1-H	MP	EMS	TH
Sm solvente	0	26,91	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)/Sm solvente		0,45	1,26	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, 1 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.

129

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

98

Tabla 6

<u>Componente</u>	<u>% por peso</u>	<u>Destilación simulada - D2887</u>	
Parafinas	4 84	% de no IBP	21 4°C
Isoparafinas	3048	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
	PPM	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

La gasolina de fractura 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 Ensegunda, 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

Azufre	Parafinas	Iso- Parafinas	Olefinas	Naftenos	Aromáticos
(Ppm)	(vol %)	(vol %)	(vol %)	(vol %)	(vol %)

138
130

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

44

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.

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 |
| - Co-solvente | 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/HC | 0,1 a 0,4 (peso) |

En la Figura 2 se aprecia el diagrama de flujo del proceso. La gasolina de la fractura FCC con la composición que se detalla en la Tabla 6 se calienta previamente 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 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

✓ 131

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 hidrodesulfuración 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-202 es enviada 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 termo permutador 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 termo permutadores 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 hervidor 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.

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.

15
132
10X

Tabla 8						
	Azufre (% peso)	Iso- Parafinas (% peso)	Parafinas (% peso)	Olefinas (% peso)	N-aftenos (% peso)	Aromáticos (% 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	96,0	42,68*	1,06	3,5	49,64*	100,0

* Se extrajo un porcentaje más alto debido a las fracciones de ebullición 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

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 hidro desulfuración con el fin de extraer los compuestos de azufre

2 El proceso de la Reivindicación 1, donde dicha corriente de gasolina comprende aromáticos de uno y de múltiples anillos y olefinas, parafinas, tiofenos, benzotiofenos, sulfuros, disulfuros, tioles, totrahidrotiofenos, dihidrobenzotiafenos y naftenos de uno y de múltiples anillos, con puntos de ebullición que varían entre 50 y 250°C aproximadamente

16 141
133
702

3 El proceso de la Reivindicación 1, donde dicho proceso extractivo comprende una destilación por extracción con un solvente de destilación por extracción

4 El proceso de la Reivindicación 3, que además consiste en hacer dicha destilación por extracción en una columna de destilación por extracción sustancialmente sin una región bifásica.

5 El proceso de 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 El proceso de la Reivindicación 2, donde los puntos de ebullición fluctúan entre aproximadamente 50°C y 220°C, y que además comprende una columna de fraccionamiento previo para extraer benzotiofenos y compuestos de azufre de peso molecular alta de dicha corriente de gasolina.

7 El proceso de la Reivindicación 6, que además consiste en alimentar una corriente superior proveniente de dicha columna de fraccionamiento previo a dicho proceso de destilación por extracción y alimentar una corriente inferior desde dicha columna de fraccionamiento previo hacia un proceso de hidro desulfuración.

8 El proceso según la Reivindicación 3, donde 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 morfalina, dimetilsulfona, dietilsulfona, metiletilsulfona, dipropilsulfona, dibutilsulfona, glicol de tetraetileno, glicol de trietileno, glicol de dimetileno, glicol de etileno, carbonato de etileno, carbonato de propileno y sus mezclas

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

10 El método de la Reivindicación 9, donde 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

✓ 142
134

7

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 de 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

13 El proceso de la Reivindicación 12, donde dicha unidad de purificación aromática forma parte de una planta de etileno

14 El proceso de la Reivindicación 1, donde dicha corriente de gasolina proviene de un reactor de fractura catalítica de fluido

15 El proceso de la Reivindicación 14, donde la corriente de refinado es reciclada al reactor de fractura catalítica de fluido

16 El proceso de la Reivindicación 14, donde dicha corriente de refinado es alimentada a una unidad que convierte las olefinas en olefinas de peso molecular más bajo

17 El proceso de la Reivindicación 17, donde dicha unidad convierte las olefinas en dicha corriente de refinado en olefinas C_2-C_6

18 El proceso de la Reivindicación 1, donde la corriente de gasolina se deriva de una unidad de fractura catalítica de fluido, una fuente nafta de producción de coque, o una fuente de fractura por vapor térmico

EXTRACTO

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

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA DEL DOCUMENTO ANEXO
TERMINADA ESTE 11 DE FEBRERO, 2001



The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1 Country

United States of America

This public document

2 has been signed by

KRISTINE F LOETHEN

3 acting in the capacity of

Notary Public, State of Texas

4 and bears the seal/stamp of

**KRISTINE F LOETHEN, Notary Public, State
of Texas, Commission Expires 02-10-03**

CERTIFIED

5 at Austin, Texas

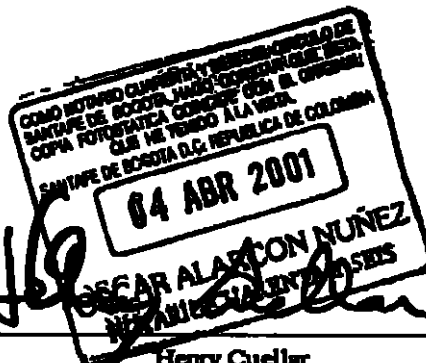
6 on March 22, 2001

7 by the Secretary of State of Texas

8 Certificate No N-245132

9 Seal

10 Signature



**Henry Cuellar
Secretary of State**

ST/njs

143
135
704

31369

BRIGARD & CASTRO
SANTAFÉ DE BOGOTÁ - COLOMBIA

136
15
17

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros)

I (We) GTC Technology Corporation

Domiciliado(s) en

Domiciled in

Houston, Texas USA

Nombro(amos) a RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA, de Santafé de Bogotá, Colombia apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recibir de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso, la obtención de la siguiente solicitud de patente de invención

Hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA, of Santafé de Bogotá Colombia my (our) true and lawful attorneys with special ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, the privilege of the following patent of invention:

Solicitud de patente Colombiana No 00 091 760
Titulada Proceso para extraer compuestos de azufre de la gasolina

Colombian patent application No 00 091 760
Entitled Process for removing sulfur compounds from gasoline

Registros de contratos sobre los mismos, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

Registration of contracts related thereto as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name and domicile related to the above; to prepare prosecute and register licenses of any kind, to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse and before any judge corporation, public official or authority in judicial administrative and police actions such as: claims or observations on patent applications, models industrial designs and utility models, in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings

A este efecto lo(a) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, nulidades, apelaciones y reclamos, pagar impuestos, costas y gravámenes prescritos por la ley; formular o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las demás facultades legales necesarias.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments protests, declarations, oppositions, nullities appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting, to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer y la de sustituir en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a RAMIRO CASTRO DUQUE y/o HECTOR GOMEZ MEJIA, domiciliado(s) en la Carrera 7 No 18-56 Piso 9, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

This power includes the faculty to ratify or confirm deal, settle and compromise on my (our) behalf and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint RAMIRO CASTRO DUQUE and/or HECTOR GOMEZ MEJIA, domiciled in Carrera 7 No 18-56 Piso 9, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notices and to designate judicial and

Otorgado y firmado en

hoy de de 20

Firma

Nombre
Cargo

COMUNISTADO QUE
SANTAFÉ DE BOGOTÁ
QUE SE OTORGÓ ALA REPUBLICA DE COLOMBIA
04 ABR 2001
OSCAR ARCON NUNEZ
MIEMBRO CLAYTON SLS
Fanti Wang
Resident

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy de de
Personalmente compareció ante mí

a quien conozco, y de quien me consta que firmó el anterior documento debidamente juramentado declaró y dijo que él es

de

Sociedad legalmente constituida para un período de duración que aún no ha terminado; que el declarante está autorizado por dicha compañía para conferir este poder que el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y representación de la expresada compañía, es el sello oficial de ella y que el objeto para el cual se confiere este instrumento está comprendido dentro del de la sociedad

El suscrito Notario hace constar que tuvo a la vista las pruebas de la existencia de la sociedad.

Estado de
con fecha

y que quien confiere el presente poder es su representante

Notario Público (sello)

**CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL**

Hoy de de
compareció(eron) ante mí

a quien (es) conozco y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede y quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los fines y propósitos que en él se expresan

Notario Público (sello)

LEGALIZACION ANTE CONSUL COLOMBIANO
ES REQUERIDA

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 15 day of March of 2001
Personally appeared before me

Pinti Wang
to me known, and known to me to be the person who signed the foregoing instrument who being by me duly sworn did depose and say that he (she) is the

President

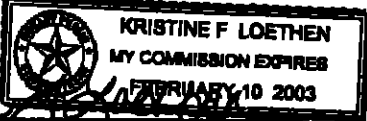
of GTC Technology Corporation

Which is legally constituted for a term not yet expired that deponent is authorized by said Company to confer this Power of Attorney that the seal affixed hereunto by the deponent in the name and on behalf of said Corporation is the corporate seal thereof and that the purpose for which this instrument is granted is included within the corporate purpose of company

The undersigned Notary Public attests that he has seen the documents that prove the existence of the company

State of Delaware USA
Under date of June 20, 1984

And that he (she) who grants the present power of attorney is its Representative.

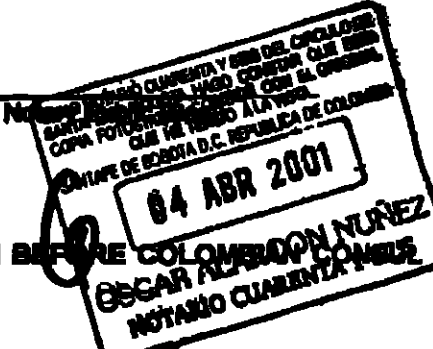

Kristine F. Loethen
Notary Public (Seal)

**NOTARIAL CERTIFICATE
NATURAL PERSON**

On this _____ day of _____ of
Personally appeared before me

Who is(are) known to me and who I attest executed the foregoing document and he (they) declared he (they) grant(s) the document for the uses and purposes therein expressed

LEGALIZATION BEFORE COLOMBIAN CONSUL
IS REQUIRED


Oscar Alvarado Núñez
Notario Cuarenta y Nueve