



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 290 288**

(51) Int. Cl.:

C10G 31/11 (2006.01)

C10G 67/02 (2006.01)

C10G 53/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02724988 .7**

(86) Fecha de presentación : **13.02.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1373439**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

(54) Título: **Separación de membrana para la reducción de azufre.**

(30) Prioridad: **16.02.2001 US 784898**

(73) Titular/es: **W.R. GRACE & Co.-CONN.
7500 Grace Drive
Columbia, Maryland 21044, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

(72) Inventor/es: **White, Lloyd Steven;
Wormsbecher, Richard Franklin y
Lesemann, Markus**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

DESCRIPCIÓN

Separación de membrana para la reducción de azufre.

5 Sector de la invención

La presente invención, se refiere a un procedimiento para reducir el contenido de azufre, en una corriente de hidrocarburo. De una forma más específica, la presente invención, se refiere a un procedimiento de separación de membrana, para reducir el contenido de una corriente de alimentación de nafta, de una forma particular, una nafta cat 10 de FCC, manteniendo al mismo tiempo, de una forma substancial, el contenido inicial de olefina de la alimentación.

Antecedentes y trasfondo de la invención

Las preocupaciones medioambientales, han tenido como resultado una legislación que fija los límites del contenido 15 de azufre de la gasolina. En la Unión Europea, por ejemplo, se ha estipulado un nivel máximo de azufre de 150 ppm, para el año 2000, con una reducción adicional a un máximo de 50 ppm, para el año 2005. El azufre, en la gasolina, es un contribuyente directo de las emisiones de SO_x, y éste envenena, también, la actividad a bajas temperaturas de los conversores catalíticos en los automóviles. Cuando se consideran los efectos de los cambios en la composición de carburante, en las emisiones, la reducción del nivel de azufre, tiene el potencial máximo para una reducción combinada 20 en las emisiones de hidrocarburos, de CO y de NO_x.

La gasolina, comprende una mezcla de productos procedentes de varias unidades del proceso, pero, la mayor fuente de azufre, en la piscina de gasolina, es la nafta del craqueo catalítico fluido (FCC - [del inglés, fluid catalitic nafta] -), la cual contribuye usualmente entre una tercera y una cuarta parte de la cantidad total en la piscina de gasolina. Así, 25 de este modo, la reducción efectiva de azufre, es máximamente eficiente, cuando se centraliza la atención en la nafta de FCC.

Se han sugerido una gran cantidad de soluciones para reducir el azufre en la gasolina, pero, un gran número 30 de éstas, han demostrado ser ideales. Puesto que, el azufre, en la alimentación de FCC, es el primer contribuyente el nivel de azufre en la nafta de FCC, un método obvio, es el consistente en hidrogenar la alimentación. Mientras que, el hidrotratamiento, permite que se reduzca el contenido de azufre en la gasolina a cualquier nivel deseado, el instalar o añadir la capacidad necesaria de hidrotratamiento, requiere unos gastos substanciales de capital y unos costos incrementados del funcionamiento operativo. Adicionalmente, además, los compuestos de olefina y naftaleno, 35 son susceptibles a la hidrogenación, durante el hidrotratamiento. Esto conduce a una pérdida significativa en el número de octanos. El hidrotratamiento de la nafta de FCC, es también problemática, debido al hecho de que, el alto contenido de olefina, es otra vez propenso a la hidrogenación.

Se ha reportado poco, sobre la permeación selectiva de compuestos que contienen azufre, utilizando un proceso 40 de separación de membranas. Así, por ejemplo, la patente estadounidense U.S. 5.396.019 (Sartori *et al.*), enseña el uso de membranas de poliolefina fluorada, reticulada, para la separación de aromáticos/saturados. El ejemplo 7 de esta patente, reporta tiofeno, a un nivel de 500 ppm.

La patente estadounidense U.S. 5.643.442 (Sweet *et al.*), enseña el rebajar el contenido de una alimentación efluente destilada, hidrotratada, utilizando un proceso de separación de membrana. La membrana preferida, es una membrana 45 de poliéster-imida, operada bajo condiciones de per-vaporización.

La patente estadounidense U.S. 4.962.271 (Black *et al.*), enseña la separación selectiva de hidrocarburos aromáticos, multi-anulares, a partir de destilados de aceite lubricante, mediante perstracción, utilizando una membrana de poliurea/uretano. Los ejemplos, discuten el análisis de los benzotifenos, para fracciones separadas.

50 La patente estadounidense 5.635.055 (Sweet *et al.*), da a conocer un procedimiento para incrementar los rendimientos productivos de gasolina y de olefinas ligeras, a partir de una corriente de alimentación de hidrocarburos líquidos, que hierven a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 650°F, hasta aproximadamente 1050°F. El procedimiento, involucra el craqueo térmico o catalítico de la primera materia de alimentación, haciendo pasar la primera materia craqueada a través de una zona de separación, aromática, que contiene una membrana de poliéster-imida, para separar las fracciones ricas aromáticas/no aromáticas y, a continuación de ello, tratando la fracción rica, no aromática, para proceder adicionalmente con el proceso de craqueo. En el permeato, se consiguió un factor de enriquecimiento de azufre, de menos de 1,4.

60 La patente estadounidense U.S. 5.055.632 (Schucker), da a conocer un procedimiento para separar mezclas de aromáticos y no aromáticos, en corrientes enriquecidas en aromáticos, y corrientes enriquecidas en no aromáticos, utilizando un lado de una membrana de poliurea/uretano.

65 La patente británica GB 2 268 186, da a conocer un procedimiento para maximizar el uso de una primera materia de hidrocarburos, para producir gasolina con emisiones reducidas. El efluente cat del cráquer, se fracciona y, la nafta cat pesada, se separa. Los permeatos ricos en aromáticos, en azufre, y en otros heteroátomos, se separan del permeato rico en saturados.

La publicación de solicitud de patente internacional WO-A-95/07 134, da a conocer la eliminación de componentes ácidos, de hidrocarburos, mediante la utilización de una membrana porosa, una corriente de hidrocarburos y una corriente de álcali acuoso.

5 La patente estadounidense U.S. 2.779.712, da a conocer un procedimiento para la separación de mercaptanos, de primeras materias de hidrocarburos, utilizando una capa de barrera de carbono, microporosa y permeable.

10 Sería altamente deseable el utilizar una técnica selectiva de separación, de membrana, para la reducción del azufre, en corrientes de hidrocarburo, de una forma particular, de corrientes de nafta. El procesado de membranas, ofrece unas potenciales ventajas, frente a otros procesos convencionales de eliminación del azufre, incluyendo una gran selectividad, unos costes operativos más bajos, unas operaciones escaladas más sencillas, y una más sencilla adaptabilidad a los cambios en los corrientes de procesado, y esquemas de control más sencillos.

Resumen de la invención

15 Nosotros, los solicitantes, hemos desarrollado un procedimiento selectivo de separación de membrana, el cual reduce, de una forma preferente, el contenido de azufre de una primera materia de alimentación, de nafta, que contiene hidrocarburos, al mismo tiempo que se mantiene substancialmente la presencia del contenido de olefinas, en la primera materia de alimentación. El término "se mantiene substancialmente la presencia del contenido de olefinas, en la primera materia de alimentación", se utiliza aquí, en este documento, para indicar el que se mantiene por lo menos un porcentaje del 50%, en peso, de las olefinas inicialmente presentes en la primera materia de alimentación no tratada. En concordancia con el procedimiento de la presente invención, se proporciona un procedimiento para reducir el contenido de azufre de una corriente de alimentación (de primera materia) de hidrocarburos, de nafta, al mismo tiempo que se mantiene substancialmente el rendimiento productivo de los compuestos de olefina, en la corriente de alimentación (de primera materia), comprendiendo, dicho procedimiento:

30 i) contactar la primera materia (de alimentación), de nafta, mediante perstracción o pervaporación, con una zona de separación de membrana, que contiene una membrana que tiene una flujo y una selectividad suficientes como para separar, de una forma selectiva, una fracción de permeato, enriquecida en azufre, y una fracción de retenido, deficiente en azufre, que tiene un contenido de azufre de menos de 100 ppm de azufre, y que tiene más de un 50%, en peso, de la olefina, en la primera materia de alimentación de nafta, teniendo, la citada membrana, un factor de enriquecimiento en azufre, mayor de 1,5, y siendo una membrana de poliimida, una membrana de poliurea-uretano, o una membrana de polisiloxano, siendo, la citada materia de alimentación de nafta, una nafta ligera, que tiene una temperatura de ebullición comprendida dentro de unos márgenes que van de 50°C a 105°C, y que comprende hidrocarburos aromáticos

35 que contienen azufre, hidrocarburos no aromáticos que contienen azufre, y compuestos de olefina, encontrándose enriquecidas, la citada fracción de permeato, enriquecida en azufre, en hidrocarburos aromáticos que comprenden azufre, e hidrocarburos no aromáticos que contienen azufre, si se compara con la primera materia de alimentación, de nafta;

40 ii) recuperar la fracción de retenido, deficiente en azufre, como una corriente de producto;

iii) someter la fracción de permeato, rica en azufre, a un proceso de no membrana, para reducir el contenido de azufre y proporcionar una corriente de producto de permeato con reducido contenido de azufre; y

45 iv) recuperar una corriente de producto de permeato con reducido contenido de azufre, en donde, la cantidad total de compuestos de olefina presentes en la corriente de producto de retenido y la corriente de producto de permeato, es de por lo menos un 50%, en peso, de compuesto de olefina presente en la primera materia de alimentación.

50 La fracción de retenido producido por el proceso de membrana, puede emplearse directamente, o mezclada, en una piscina de gasolina, sin ningún procesado adicional. La fracción enriquecida en azufre, se trata, con objeto de reducir el contenido de azufre, utilizando tecnologías convencionales de eliminación de azufre, por ejemplo, procediendo a hidrohidratar. El producto de permeato reducido en azufre, puede, mezclarse, a continuación, en una piscina de gasolina.

55 En concordancia con el procedimiento de la presente invención, el retenido deficiente en azufre, comprende un porcentaje no inferior al 50%, en peso, de la primera materia de alimentación, y retiene un porcentaje mayor del 50%, en peso, del contenido inicial de la primera materia de alimentación. Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención, ofrece la ventaja de una economía mejorada, procediendo a minimizar el volumen de la primera materia de alimentación a ser tratada, mediante tecnologías convencionales de reducción de azufre, de alto coste, por ejemplo, mediante un hidrotratamiento. Adicionalmente, además, el procedimiento de la presente invención, proporciona un incremento del contenido de olefina de la totalidad del producto de nafta, sin la necesidad de un procesado adicional para restaurar los valores de octano.

60 El procedimiento de membrana de la presente invención, ofrece adicionalmente ventajas adicionales con respecto a los procedimientos convencionales de eliminación de azufre, tales como las consistentes, por ejemplo, en unos gastos inferiores en capital y en funcionamiento operativo, una mayor selectividad, unas operaciones fácilmente escaladas, y una mayor adaptabilidad a los cambios en las corrientes del proceso, y sencillos esquemas de control.

Descripción detallada de los dibujos

La figura 1, explica, en términos generales, el procedimiento de membrana de la presente invención, para la reducción del contenido de azufre, de una corriente de primera materia de alimentación de nafta.

5

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de membrana de la invención, es de utilidad para producir productos de nafta, de alta calidad, que tienen un reducido contenido de azufre, y un alto contenido de olefinas. En concordancia con el procedimiento 10 de la invención, se procede a transportar una primera materia de alimentación, que contiene olefinas y compuestos de hidrocarburos aromáticos que contienen azufre, y compuestos de hidrocarburos no aromáticos que contienen azufre, sobre una zona de separación, de membrana, para reducir el contenido de azufre. La zona de separación de membrana, comprende una membrana que tiene un flujo y una selectividad suficientes, como para separar la primera materia de alimentación, en una fracción de retenido, deficiente en azufre, y una fracción de permeato, enriquecida en ambos 15 compuestos, a saber, compuestos de hidrocarburos, aromáticos, y no aromáticos, que contienen azufre, en comparación con la primera materia de alimentación, inicial. La primera materia de alimentación, de nafta, es en forma líquida, o en forma substancialmente líquida.

Para los propósitos de la presente invención, el término “nafta”, se utiliza aquí, en este documento, para indicar 20 las corrientes de hidrocarburos encontradas en operaciones de refinería, que tienen una temperatura de ebullición comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 220°C. De una forma preferible, la nafta, no se somete a hidrotratamiento, previamente al uso en el proceso de la invención. De una forma típica, las corrientes de hidrocarburos, contendrán una cantidad de azufre mayor de 150 ppm, de una forma preferible, una cantidad de azufre comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 25 150 ppm hasta aproximadamente 300 ppm y, siendo la cantidad de azufre, de una forma mayormente preferible, la correspondiente a unos márgenes que van desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 1000 ppm.

El término “compuestos de hidrocarburos aromáticos”, se utiliza aquí, en este documento, para designar un compuesto orgánico, a base de hidrocarburos, que contiene uno o más anillos aromáticos, por ejemplo fusionados y/o 30 puenteados. Un anillo aromático, se tipifica mediante un benceno que tiene un núcleo aromático individual. Los compuestos aromáticos que tienen más de un anillo aromático, incluyen, por ejemplo, al naftaleno, al antraceno, etc. Los hidrocarburos aromáticos preferidos, de utilidad en la presente invención, incluyen a aquéllos que tienen de 1 a 2 anillos aromáticos.

35 El término “hidrocarburo no aromático”, es utilizado aquí, en este documento, para designar un compuesto a base de hidrocarburos, que no tiene un núcleo aromático.

Para los propósitos de la presente invención, el término “hidrocarburo”, se utiliza aquí, en este documento, como queriendo significar un compuesto orgánico que tiene un carácter predominantemente hidrocarburo. Se contempla, en 40 el ámbito de esta definición, el hecho de que, el compuesto hidrocarburo, pueda contener por lo menos un radical no hidrocarburo (por ejemplo, azufre u oxígeno), siempre y cuando, el radical no hidrocarburo, no altere predominantemente la naturaleza de hidrocarburo del compuesto orgánico y/o no reaccione, con objeto de modificar la naturaleza química de la membrana, en el contexto de la presente invención.

45 Para los propósitos de la presente invención, el término “factor de enriquecimiento en azufre”, se utiliza aquí, en este documento, para indicar el factor de relación del contenido de azufre en el permeato, dividido por el contenido de azufre en la primera materia de alimentación.

La fracción de retenido deficiente en azufre, obtenida mediante la utilización del procedimiento de membrana de la 50 presente invención, contiene típicamente menos de 100 ppm de azufre, de una forma preferible, menos de 50 ppm de azufre, y de una forma mayormente preferible, menos de 30 ppm de azufre. En una forma preferida de presentación, el contenido de azufre de la corriente de retenido recuperada, es de un valor a partir de menos de un 30%, en peso, de una forma preferible, de menos de un 20%, en peso, y, de una forma mayormente preferible, de menos de un 10%, en peso, con respecto al contenido de azufre en la primera materia de alimentación.

55 La figura, describe un proceso de membrana, en concordancia con la presente invención. Una corriente de nafta 1, que contiene compuestos de azufre y de olefina, se pone en contacto con la membrana 2. La corriente de la primera materia de alimentación, se divide en una corriente de permeato 3, y una corriente de retenido 4. La corriente de retenido 4, se reduce en contenido de azufre, pero, substancialmente, retiene el contenido de olefina de la corriente de alimentación 1. La corriente de retenido 4, puede enviarse a la piscina de gasolina, sin ningún procesado adicional. La corriente de retenido 3, contiene un alto contenido de azufre, y se trata con una tecnología convencional de reducción de azufre, para producir una corriente de permeato reducida en azufre 5, la cual se mezcla también en la piscina de gasolina.

65 De una forma ventajosa, el producto total de nafta, resultante de la corriente de retenido 4 y la corriente de permeato reducida en azufre 5, tendrá un mayor contenido de olefina, cuando se compara con el contenido de olefina de una corriente de producto, resultante de un tratamiento al 100%, con una tecnología de reducción de azufre, por ejemplo, mediante hidrotratamiento. Típicamente, el contenido de olefina de la nafta total producida, será de por lo menos un

ES 2 290 288 T3

porcentaje del 50%, en peso, de una forma preferible, de por lo menos un 70%, en peso, de la forma mayormente preferida, de por lo menos un 80%, en peso, del total de primera materia de alimentación que se hace pasar sobre la membrana. Para los propósitos de la presente invención, el término “producto de nafta total”, se utiliza aquí, en este documento, para indicar la cantidad total de retenido deficiente en azufre, y de producto de permeato reducido en azufre.

La corriente de retenido 4 y la corriente de permeato 5, pueden utilizarse de una forma combinada, en una piscina de gasolina o, de una forma alternativa, éstas pueden utilizarse para diferentes propósitos. Así por ejemplo, la corriente de retenido 4, puede mezclarse en la piscina de gasolina, mientras se utiliza la corriente de permeato 5, por ejemplo, como una corriente de primera materia de alimentación, a un reformador.

La cantidad de retenido 4, producida por el sistema, determina el porcentaje de recuperación en %, el cual es la fracción de retenido 4, comparada con la corriente de la primera materia de alimentación inicial. De una forma preferible, el procedimiento de membrana, se realiza a un alto porcentaje de recuperación, con objeto de rebajar los costos. El coste por metro cúbico de la nafta tratada, depende de factores tales como los correspondientes al capital, equipamiento, membrana, energía y costes de funcionamiento operativo. A medida que se incrementa el porcentaje de recuperación, se incrementa la selectividad de la membrana para un sistema de una etapa, mientras que, al mismo tiempo, descienden los costes relativos del sistema. Para una membrana que opere a un porcentaje del 50% de recuperación, es típico un factor de enriquecimiento de azufre de 1,90. A un porcentaje de recuperación del 80%, es típico un factor de enriquecimiento de azufre de 4,60. Tal y como se entenderá por parte de aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica, los costes del sistema, descenderán, con un porcentaje de recuperación incrementado, debido al hecho de que se vaporiza menos primera materia de alimentación, a través de la membrana, requiriéndose, con ello, una menor energía y menos área de membrana.

Generalmente, la fracción de retenido deficiente en azufre, contiene por lo menos un porcentaje de por lo menos un 50%, en peso, de una forma preferible, por lo menos un porcentaje del 70%, en peso, y de una forma mayormente preferible, por lo menos un porcentaje del 80%, en peso, del total de primera materia de alimentación que se ha hecho pasar a través de la membrana. Tal tipo de alta recuperación del producto deficiente en azufre, proporciona una economía incrementada, procediendo a minimizar el volumen de primera materia de alimentación la cual se trata típicamente mediante tecnologías de reducción de azufre, de alto coste, tal como la correspondiente al hidrotratamiento. De una forma típica, el procedimiento de membrana, reduce la cantidad de primera materia de alimentación de nafta, enviada para una reducción adicional de azufre, de un porcentaje del 50%, de una forma preferible, de aproximadamente un 70% y, de una forma mayormente preferible, de aproximadamente un 80%.

Las primeras materias de alimentación de utilidad en el procedimiento de membrana en concordancia con la presente invención, son naftas que tiene una temperatura de ebullición comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 105°C. El procedimiento, puede aplicarse a naftas térmicamente craqueadas, tales como la gasolina de pirólisis y nafta de coquizador, producidas mediante procedimientos tales como los correspondientes al “Thermofor Catalitic Craking” (TCC) y FCC, puesto que, ambos procedimientos, producen típicamente naftas caracterizadas por la presencia de instauración de olefina, y de azufre. En una forma de presentación más preferida de la presente invención, la primera materia de alimentación, de hidrocarburo, es una nafta de FCC, siendo, la primera materia de alimentación mayormente preferida, una nafta cat, ligera, de FCC, que tenga una temperatura de ebullición comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 105°C.

Las membranas de utilidad en la presente invención, son aquéllas membranas que tienen un flujo y selectividad suficientes como para permear compuestos que comprenden azufre, en presencia de nafta que contiene azufre e instauración de olefina. La membrana, tendrá típicamente un factor de enriquecimiento de azufre, de un valor mayor de 1,5, de una forma preferible, mayor de 2, de una forma incluso más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 y, de una forma mayormente preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 15. De una forma preferible, las membranas, tienen una estructura asimétrica que puede definirse como una entidad compuesta por una capa de “piel”, superior, ultrafina, sobre una subestructura porosa más gruesa, del mismo material, o de otro material. De una forma típica, la membrana asimétrica, se encuentra soportada sobre un material de apoyo, poroso, apropiado, o material de soporte apropiado.

En una forma preferida de presentación de la presente invención, la membrana, es una membrana de poliimida preparada a partir de Matrimid® 5218, ó un polímero de poliimida de Lenzing, tal y como se describe en la solicitud de patente estadounidense del nº de serie 09/126 261.

En otra forma de presentación de la presente invención, la membrana, es un tipo de membrana que tiene un polímero a base de siloxano, como parte de la capa activa de separación. De una forma típica, esta capa de separación, se recubre aplica, a modo de recubrimiento, sobre un soporte microporoso o de ultrafiltración. Los ejemplos de la estructura de membrana que incorpora una funcionalidad de polisiloxano, se encuentran en los documentos de patentes estadounidenses correspondientes a la patente U.S. nº 4.781.733, la patente U.S. nº 4.243.701, la patente U.S. nº 4.230.463, la patente U.S. nº 4.493.714, la patente U.S. nº 5.265.734, la patente U.S. nº 5.286.280, la patente U.S. nº 5.733.663.

ES 2 290 288 T3

En todavía otra forma de presentación de la presente invención, la membrana, es una membrana de poliurea/uretano, tal y como se da a conocer en la patente estadounidense U.S. 4.962.271, membranas éstas de poliurea/uretano, las cuales se caracterizan por el hecho de poseer un índice de urea de por lo menos un 20%, pero inferior a un 100%, un contenido de carbono aromático de por lo menos 15 mol %, una densidad de grupos funcionales de por lo menos 5 aproximadamente 10 por 100 gramos de polímero, y un factor de relación C=O/NH, de un valor inferior a aproximadamente 8.

Las membranas, pueden utilizarse de cualquier forma que sea conveniente, tal como la consistente en una forma de hojas o láminas, de tubos, o de fibras huecas. Las hojas o láminas, pueden utilizarse para fabricar módulos espirales enrollados, los cuales son familiares, para aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica. De una forma alternativa, las hojas o láminas, pueden utilizarse para fabricar un permeabilizador de apilamiento plano, que comprende una multitud de capas de membrana, alternativamente separadas mediante distanciadores de retenido de la primera materia de alimentación, y distanciadores del permeato. Este dispositivo, se describe en la patente estadounidense U.S. nº 5.104.532.

15 Los tubos, pueden utilizarse en forma de módulos multi-hojas (multi-láminas), en donde, cada tubo, se aplasta y se emplaza en paralelo con otros tubos aplastados. Cada tubo comprende, de una forma interna, un distanciador o espaciador. Pares adyacentes de tubos aplastados, se encuentran separados mediante capas de un material distanciador. Los tubos aplastados (aplanados), con el material distanciador posicionado, se introducen en una caja de alojamiento, 20 equipada con una entrada de fluido y medios de salida. Los extremos de los tubos, se afianzan con abrazaderas, para crear zonas interiores y exteriores, con relación a los tubos, en la caja de alojamiento. Los aparatos de este tipo, se describen y se reivindican en la patente estadounidense U.S. nº 4.761.229.

25 Las fibras huecas, pueden utilizarse según órdenes de disposición en forma unida, abatidas, en ambos extremos, con objeto de formar hojas, y que se encajan, en un recipiente a presión, aislando con ello las partes interiores de los tubos, de las partes exteriores de los tubos. Los aparatos de este tipo, son ya conocidos en el arte especializado de la técnica. Una modificación del diseño standard, involucra el dividir el fardo de fibras huecas, en zonas separadas, mediante la utilización de deflectores, con el flujo de líquido reconducido en el lado del tubo del extremo abatido, y que evita la canalización y polarización de fluido en el tubo de salida. Esta modificación, se da a conocer y se reivindica 30 en la patente estadounidense U.S. nº 5.169.530.

35 Los elementos múltiples de separación, bien ya en forma espiralmente enrollada, plana y estructurada, o en forma de elementos de fibra, pueden emplearse tanto en serie como en paralelo. La patente estadounidense U.S. nº 5.238.563, da a conocer cajas de alojamiento de múltiples elementos, en donde, los elementos, se encuentran agrupados en paralelo, con una zona de primera materia de alimentación/retenido, definida por un espacio cercado mediante dos hojas o láminas de tubo, distribuidas en el mismo extremo del elemento.

40 El procedimiento de la invención, emplea una separación selectiva de membrana, conducida mediante condiciones de per-vaporización, o perstracción. De una forma preferible, el procedimiento, se realiza bajo condiciones de per-vaporización.

45 La pervaporización, consiste en vacío o gas de barrido, en el lado del permeato, para evaporar o, de otro modo, eliminar el permeato, de la superficie de la membrana. La primera materia de alimentación, se encuentra en estado líquido y/o de gas. Cuando ésta se encuentra en estado de gas, el proceso, puede describirse como permeación de vapor. La per-vaporización, puede realizarse a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 200°C y, y temperaturas mayores, siendo, la temperatura máxima, aquélla a la cual, la membrana, se daña de una forma física. Se prefiere el hecho de que, el proceso de per-vaporización, se realice según un modo de funcionamiento operativo, consistente en una operación de etapa individual, con objeto de reducir los costos de capital.

50 El proceso de per-vaporización, consiste en vacío en el lado del permeato, con objeto de evaporar el permeato de la superficie de la membrana, y mantener la fuerza de conducción del gradiente de concentración, el cual conduce el proceso de separación. La temperatura máxima empleada en la per-vaporización, será aquélla necesaria para vaporizar los componentes en la primera materia de alimentación, la cual se desea permear de una forma selectiva, a través de la membrana, siendo, simultáneamente, todavía, una temperatura inferior a la temperatura a la cual la membrana se daña físicamente. De una forma alternativa al vacío, puede utilizarse un gas de barrido, en el lado del permeato, con objeto de eliminar el producto. Así, de este modo, el lado del permeato, se encontraría a la presión atmósfera.

60 En un procedimiento de perstracción, las moléculas del permeato, en la primera materia de alimentación, se difunden hacia el interior de la película de la membrana, migran a través de la película, y re-emergen sobre el lado del permeato, bajo la influencia de un gradiente de concentración. Se utiliza un flujo de barrido, de líquido, sobre el lado del permeato, de la membrana, con objeto de mantener la fuerza de conducción del gradiente de concentración. El procedimiento de perstracción, se describe en la patente estadounidense U.S. nº 4.962.271.

65 En concordancia con el procedimiento de la invención, el permeato enriquecido en azufre, se trata, con objeto de reducir el contenido de azufre, utilizando tecnologías convencionales de reducción de azufre, incluyendo, pero de una forma limitativa en cuanto a éstas, al hidrotratamiento, a la adsorción y a la destilación catalítica. Los procedimientos específicos de reducción de azufre, los cuales pueden ser utilizados en el procedimiento de la presente invención,

ES 2 290 288 T3

incluyen pero no de una forma limitativa en cuanto a éstos, a los procedimientos de Exxon Scanfinning, IFP Prime G, CDTECH y Phillips S-Zorb, procedimientos éstos, los cuales se encuentran descritos en Tier 2/Sulfur Regulatory Impact Analysis, Environmental Protection Agency, Diciembre de 1999, Capítulo IV 49-53.

5 Mediante el procedimiento de la presente invención, pueden lograrse reducciones muy significativas en el contenido de azufre de las naftas, siendo susceptibles de poderse obtener, fácilmente, porcentajes de reducción de azufre, de un 90%, utilizando el procedimiento de la presente invención, al mismo tiempo que se mantiene, de una forma substancial o significativa, el nivel de olefinas inicialmente presente en la primera materia de alimentación. La cantidad total de compuestos de olefina, en la totalidad del producto de nafta, será mayor de un porcentaje del 50%, en peso, siendo ésta, por ejemplo, de un valor correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 50% a un 90%, en peso, de una forma preferible, de un valor correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 60% a un 95%, en peso, y de una forma mayormente preferible, de un valor correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente un 80% a un 95%, en peso, del contenido de olefina de la primera materia inicial.

15 20 25 Las naftas deficientes en azufre, producidas mediante el procedimiento de la presente invención, son de utilidad en una primera materia de la piscina, de gasolina, para proporcionar gasolina de alta calidad y productos de olefinas ligeras, de alta calidad. Tal y como se reconocerá por parte de aquéllas personas expertas en el arte especializado de la técnica, pueden lograrse unas ventajas económicas incrementadas y unas válvulas de octano, más altas, en conjunto, utilizando el procedimiento de la presente invención, debido al hecho de que, la porción de la primera materia de alimentación, de nafta, que requiere un mezclado y un hidroprocesado posterior, se reduce en una gran forma, mediante el procedimiento en concordancia con la presente invención. Adicionalmente, además, puesto que la porción de primera materia de alimentación que requiere un tratamiento con tecnologías convencionales de reducción de azufre que destruyen la olefina, tales como el hidrotratamiento, se reduce ampliamente, el producto de nafta en su totalidad, tendrá un significativo incremento en el contenido de olefina, en comparación con productos tratados en un 100%, mediante tecnologías convencionales de reducción de azufre.

30 Con objeto de ilustrar adicionalmente la presente invención, así como las ventajas de ésta, se proporcionan unos ejemplos específicos, los cuales se facilitan abajo, a continuación. Los ejemplos proporcionados, se facilitan a título de ilustraciones específicas de la invención de la reivindicación. Debe no obstante entenderse el hecho de que, la invención, no se limita a los detalles que se presentan en los ejemplos.

35 Todas las partes y porcentajes, en los ejemplos, así como en el resto de la especificación, se refieren a peso, a menos que se indique de otra forma.

40 Adicionalmente, además, se pretende el hecho de que, cualesquiera márgenes de números citados en la especificación o en las reivindicaciones, tales como los que representan un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, se encuentren incorporados literalmente, expresamente, aquí, en este documento, a título de referencia, o de otro modo, cualquier número que se encuentre dentro de dichos márgenes, incluyendo cualquier sub-conjunto de números que se encuentren dentro de los márgenes de este modo citados.

Ejemplos

45 Se procede a montar testigos de membrana en un soporte de muestras, para la realización de tests de ensayo de per-vaporización. Se procede a bombear, una solución de primera materia de alimentación, de nafta, obtenida de una refinería o de una solución modelo mezclada en el laboratorio, a través de la superficie de la membrana. El equipamiento, se designa de tal modo que, la solución de primera materia de alimentación, pueda calentarse y emplazarse bajo presión, hasta un valor de aproximadamente 5 bar. Se conecta una bomba de vacío, a una trampa fría y, a continuación, al lado del permeato de la membrana. La bomba, genera un vacío en el lado del permeato, de un valor de menos de 20 mm de Hg. El permeato, se condensa en la trampa fría y, subsiguientemente, se analiza, mediante cromatografía de gas. Estos experimentos, se realizaron en un corte de etapa inferior, de tal forma que, un 1% de la primera materia de alimentación, se recoja como permeato. Se procede a calcular un factor de enriquecimiento (EF), en base al contenido de azufre en el permeato, dividido por el contenido de azufre en la primera materia de alimentación.

55 Ejemplo 1

60 Se procedió a someter a test de ensayo, un membrana de per-vaporización, comercial (PERVAP[®]), procedente de la firma Chem Tech, Suiza, con una capa de separación de polisiloxano, con una primera materia de alimentación de un modelo de 5 componentes (Tabla 1). La membrana, muestra una substancial tasa de permeación y un factor de enriquecimiento de 2,35, para tiofeno. A la temperatura mayor, con primera materia de alimentación, de nafta, los mercaptanos (S alquilo), tenían un factor de enriquecimiento correspondiente a un valor de 2,37.

65 Se procedió también a someter a test de ensayo, la misma membrana, con una corriente de nafta de refinería (Tabla 2). Los compuestos, en el extremo más pesado de esta muestra de nafta, tenían unos puntos de ebullición mayores que los correspondientes a la temperatura de funcionamiento operativo que conduce a inferiores tasas de permeación, a través de la membrana, para tales componentes. El incremento de temperatura, proporciona tasas de permeación más altas.

ES 2 290 288 T3

La comparación de las soluciones de primeras materias de alimentación, entre las tablas 1 y 2, mostraban el hecho de que, las soluciones con ambos, un contenido relativamente alto de tiofeno, y un contenido relativamente bajo de tiofeno, pueden enriquecerse, en el permeato de la membrana.

5

TABLA 1

Experimentos de per-vaporización con la primera materia de alimentación, modelo

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Membrana del ejemplo 1	Primera materia de alimentación	Permeato	Permeato
Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		24	71
Presión de la primera materia de alimentación (bar)		4,0	4,3
Presión del permeato (mm Hg)		9,9	10,1
1-Penteno (% en peso)	11,9	26,2	23,1
2,2,4-trimetilpentano (% en peso)	32,8	23,0	22,4
Metilciclohexano (% en peso)	13,1	12,1	12,1
Tolueno (% en peso)	42,2	38,6	42,5
Tiofeno (ppm de azufre)	248	581	540
Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		1,3	6,2
Factor de enriquecimiento en azufre		2,35	2,18

55

60

65

ES 2 290 288 T3

TABLA 2

Experimentos de per-vaporización con nafta de refinería

	<u>Membrana del ejemplo 1</u>	Primera materia de alimentación	Permeato	Permeato
5				
10	Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		24	74
15	Presión de la primera mate- ria de alimentación (bar)		4,5	4,5
20	Presión del permeato (mm Hg)		8,4	9,5
25	Mercaptanos (todos en ppm de azufre)	39	84	93
30	Tiofeno	43	124	107
35	Metiltiofenos	78	122	111
40	Tetrahidrotiofenos	10	13	14
45	Tiofenos-C2	105	68	81
50	Tiofenol	5	1	2
55	Tiofenos-C3	90	24	35
60	Metiltiofenol	15	0	0
	Tiofenos-C4	56	0	8
	S no identificado en los márgenes de gasolina	2	5	5
	Benzotiofeno	151	16	27
	Alquil-benzotiofenos	326	28	39
	Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		1,1	5,0
	Factor de enriquecimiento en azufre (tiofeno)		2,91	2,51

ES 2 290 288 T3

Ejemplo 2

Se procedió a formar una membrana de poliimida, según los procedimientos de la patente estadounidense U.S. 5.264.166, y ésta, se sometió a test de ensayo para la per-vaporización. Una solución de dopado que contenía un 26% de poliimida Matrimid 5218, un 5% de ácido maléico, un 20% de acetona y un 49% de N-metilpirrolidona, se vertió, a 4 pies/minuto, sobre un tejido no tejido de poliéster, con un ajuste de abertura de hoja, a un valor de 7 milésimas de pulgada. Después de un transcurso de tiempo de aproximadamente 30 segundos, el tejido recubierto, se extinguío en agua, a una temperatura de 22°C, para formar la estructura de la membrana. La membrana, se lavó con agua, con objeto de eliminar los disolventes residuales y, a continuación, el disolvente, se intercambió, mediante inmersión en 2-propanona, seguido por una inmersión en un baño de mezclas iguales de baño de aceite lubricante/2-propanona/tolueno. La membrana, se secó por aire, para proporcionar una membrana asimétrica, cargada con un relleno de agente acondicionante.

Para los tests de ensayo de per-vaporización, la membrana, se lavó con la solución de primera materia de alimentación y, a continuación, se montó, mojada con el disolvente, en el soporte celular. Los resultados, para una primera materia de alimentación de un modelo de 5 componentes, se muestran en la Tabla 3. Curiosamente, la realización de la per-vaporización, se incrementó, a la temperatura más alta, en ambos parámetros, flujo y selectividad, indicando el hecho de que, las condiciones del proceso, pueden impactar, de una forma favorable, la realización de la membrana. La membrana, mostraba un factor de enriquecimiento de 2,68, para el tiofeno.

20

TABLA 3

Experimentos de per-vaporización con la primera materia de alimentación, modelo

25	<u>Membrana del ejemplo 2</u>	Primera materia de alimentación	Permeato	Permeato
30	Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		24	67
35	Presión de la primera mate- ria de alimentación (bar)		4,3	4,5
40	Presión del permeato (mm Hg)		9,5	7,0
45	1-Penteno (% en peso)	10,6	8,7	12,2
50	2,2,4-trimetilpentano (% en peso)	34,5	32,3	31,6
55	Metilciclohexano (% en peso)	13,6	13,6	13,2
60	Tolueno (% en peso)	41,3	45,5	43,0
65	Tiofeno (ppm de azufre)	249	350	423
	Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		1,5	5,8
	Factor de enriquecimiento en azufre		1,39	1,68

Ejemplo 3

Se procedió a formar otra membrana de poliimida, según los procedimientos de la solicitud de patente estadounidense U.S. n° de serie 09/126.261, y ésta, se sometió a test de ensayo para la per-vaporización. Una solución de dopado que contenía un 20% de Lenzing p84, un 69% de p-dioxano, y un 11% de dimetilformamida, se vertió, a 4 pies/minuto, sobre un tejido no tejido de poliéster, con un ajuste de abertura de hoja, a un valor de 7 milésimas de pulgada. Después de un transcurso de tiempo de 3 segundos, el tejido recubierto, se extinguío en agua, a una temperatura de 20°C, para formar la estructura de la membrana. La membrana, se lavó con agua, con objeto de eliminar los disolventes residuales

ES 2 290 288 T3

y, a continuación, el disolvente, se intercambió, mediante inmersión en 2-butanona, seguido por una inmersión en un baño de mezclas iguales de aceite lubricante/2-butanona/tolueno. La membrana, se secó por aire, para proporcionar una membrana asimétrica, cargada con un relleno de agente acondicionante.

- 5 Para los tests de ensayo de per-vaporización, la membrana, se lavó con la solución de primera materia de alimentación y, a continuación, se montó, mojada con el disolvente, en el soporte celular. Los resultados, con nafta, se muestran en la Tabla 4. La membrana, mostraba un factor de enriquecimiento de 4,69, para el tiofeno. Los mercaptanos (S alquilo), tenían un factor de enriquecimiento de 3,45. A una tasa de recuperación del retenido, del 99%, había una recuperación de olefinas de 98,6%, en el retenido.

10

TABLA 4
Experimentos de per-vaporización con nafta de refinería

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

<u>Membrana del ejemplo 3</u>	Primera materia de alimentación	Permeato
Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		77
Presión de la primera materia de alimentación (bar)		4,5
Presión del permeato (mm Hg)		5,1
Mercaptanos (todos en ppm de azufre)	40	138
Tiofeno	44	257
Metiltiofenos	105	339
Tetrahidrotiofenos	11	34
Tiofenos-C2	142	220
Tiofenol	5	4
Tiofenos-C3	77	62
Metiltiofenol	12	8
Tiofenos-C4	49	15
S no identificado en los márgenes de gasolina	3	15
Benzotiofeno	62	26
Alquil-benzotiofenos	246	45
Parafinas (todas en % en peso)	4,32	4,15
Isoparafinas	30,99	18,58

ES 2 290 288 T3

TABLA 4 (continuación)

Aromáticos	20,79	25,44
Naftenos	11,49	7,89
Olefinas	32,41	43,93
Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		3,25
Factor de enriquecimiento en azufre (tiofeno)		4,69

Puesto que, una amplia fracción de las olefinas, no se permean a través de la membrana, sin que, éstas, se retienen en el retenido, se mejora el valor de octanos de la nafta, que puede enviarse a la piscina de gasolina.

Ejemplo 4

Se procedió a formar una membrana de material compuesto (composite) de poliimidida, mediante el recubrimiento de ésta con Matrimid 5218, según el procedimiento de recubrimiento rotativo, sobre un soporte microporoso. Se procedió a aplicar una solución de Matrimid en dimetilformamida, al 20%, a modo de recubrimiento, según el método de recubrimiento rotativo, a una velocidad angular de 2000 revoluciones por minuto, durante un transcurso de tiempo de 10 segundos y, a continuación, a una velocidad angular de 4000 revoluciones por minuto, durante un transcurso de tiempo de 10 segundos, sobre un disco de membrana de nylon de 0,45 micrómetros de tamaño de poro (Millipore Corporation, Bedford, MA; Cat.#HNWP047000). A continuación, se procedió a secar la membrana, por aire. La membrana, se sometió directamente a test de ensayo, con primera materia de alimentación, de nafta (Tabla 5), y mostró un factor de enriquecimiento de 2,68, para el tiofeno. Los mercaptanos (S alquilo), tenían un factor de enriquecimiento de 1,41. A una tasa de recuperación del retenido, del 99%, había una recuperación de olefinas de 99,1%, en el retenido.

TABLA 5

Experimentos de per-vaporización con nafta de refinería

Membrana del ejemplo 4	Primera materia de alimentación	Permeato
Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		78
Presión de la primera materia de alimentación (bar)		4,5
Presión del permeato (mm Hg)		4,3
Mercaptanos (todos en ppm de azufre)	23	32
Tiofeno	66	176
Metiltiofenos	134	351
Tetrahidrotiofenos	16	34
Tiofenos-C2	198	356
Tiofenol	6	9

ES 2 290 288 T3

TABLA 5 (continuación)

5	Tiofenos-C3	110	166
10	Metiltiofenol	13	14
15	Tiofenos-C4	75	66
20	S no identificado en los márgenes de gasolina	4	8
25	Benzotiofeno	73	95
30	Alquil-benzotiofenos	108	110
35	Parafinas (todas en % en peso)	4,32	3,69
40	Isoparafinas	30,99	21,70
	Aromáticos	23,09	33,00
	Naftenos	11,14	11,61
	Olefinas	33,33	30,00
	Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		0,90
	Factor de enriquecimiento en azufre (tiofeno)		2,68

45 Ejemplo 5

Se procedió a formar una membrana de material compuesto (composite) de poliurea/uretano (PUU), mediante el recubrimiento de un substrato de poroso, siguiendo los procedimientos de la patente estadounidense US 4.921.611. A una solución de 0,7866 g de adipato de tolueno terminado con diisocianato de tolueno (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI; Cat.#43,351-9) en 9,09 g de p-dioxano, se le añadieron 0,1183 g de 4-4'-metilendianilina (Aldrich; # 13.245-4) disueltos en 3,00 g de p-dioxano. Cuando la solución empezó a gelificar, ésta se aplicó, a modo de recubrimiento, con una ajuste de abertura de hoja de 3,6 milésimas de pulgada, sobre una membrana microporosa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,2 micrómetros de tamaño de poro (W.L. Gore, Elkton, MD). El disolvente, se evaporó, para proporcionar una película continua. La estructura final de la membrana, de material compuesto del tipo "composite", tenía un recubrimiento de PUU de 3 micrómetros de espesor, según medición mediante microscopía de exploración electrónica. La membrana, se sometió directamente, a test de ensayo, con nafta (Tabla 6). La membrana, mostró un factor de enriquecimiento de 7,3, para el tiofeno, y de 3,15, para los mercaptanos.

60

65

ES 2 290 288 T3

TABLA 6

Experimentos de per-vaporización con nafta de refinería

	Membrana del ejemplo 5	Primera materia de alimentación	Permeato
5			
10	Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		78
15	Presión de la primera materia de alimentación (bar)		4,5
20	Presión del permeato (mm Hg)		2,6
25	Mercaptanos (todos en ppm de azufre)	8	25
30	Tiofeno	49	370
35	Metiltiocfenos	142	857
40	Tetrahidrotiocfenos	14	38
45	Tiofenos-C2	186	604
50	Tiofenol	6	12
55	Tiofenos-C3	103	224
60	Metiltiofenol	20	26
65	Tiofenos-C4	62	99
	S no identificado en los márgenes de gasolina	1	11
	Benzotiofeno	101	320
	Alquil-benzotiocfenos	381	490
	Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		0,038
	Factor de enriquecimiento en azufre (tiofeno)		7,53

ES 2 290 288 T3

Ejemplo 6

Se procedió a formar una membrana de material compuesto (composite) de poliurea/uretano (PUU), del mismo modo que en el ejemplo 5, pero reemplazando el p-dioxano por N-N-dimetilformamida. A una solución de 0,4846 g de adipato de tolueno terminado con diisocianato de tolueno (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI; Cat.#43,351-9) en 3,29 g de DMF, se le añadieron 0,0749 g de 4-4'-metilendianilina (Aldrich; # 13.245-4) disueltos en 0,66 g de DMF. Cuando la solución empezó a gelificar, ésta se aplicó, a modo de recubrimiento, con una ajuste de abertura de hoja de 3,6 milésimas de pulgada, sobre una membrana microporosa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,2 micrómetros de tamaño de poro (W.L. Gore, Elkton, MD). A continuación, el disolvente, se evaporó, para proporcionar una película continua. La membrana de material compuesto (composite), se calentó, a continuación, en un horno, a una temperatura de 94°C, durante un transcurso de tiempo de dos horas. La estructura final de la membrana, de material compuesto del tipo "composite", tenía un recubrimiento de PUU de 6,1 g/m² de peso. La membrana, se sometió directamente, a test de ensayo, con nafta (Tabla 7). La membrana, muestra un factor de enriquecimiento de 9,58, para el tiofeno, y de 4,15 para los mercaptanos (S alquilo). A una tasa del 99% de recuperación de retenido, hay un 99,2% de recuperación de olefinas en el retenido.

TABLA 7

Experimentos de per-vaporización con nafta de refinería

<u>Membrana del ejemplo 6</u>	Primera materia de alimentación	Permeato
Temperatura de la primera materia de alimentación (°C)		75
Presión de la primera materia de alimentación (bar)		4,5
Presión del permeato (mm Hg)		2,8
Mercaptanos (todos en ppm de azufre)	20	84
Tiofeno	33	321
Metiltiofenos	83	588
Tetrahidrotiofenos	10	45
Tiofenos-C2	105	413
Tiofenol	4	84
Tiofenos-C3	60	156
Metiltiofenol	12	19
Tiofenos-C4	24	116
S no identificado en los márgenes de gasolina	0	5
Benzotiofeno	44	247
Alquil-benzotiofenos	44	245
Parafinas (todas en % en peso)	4,00	1,91
Isoparafinas	29,48	10,33

ES 2 290 288 T3

TABLA 7 (continuación)

5	Aromáticos	26,18	57,91
10	Naftenos	10,46	4,98
15	Olefinas	29,88	24,87
20	Flujo de permeato (kg/m ² /hora)		0,085
	Factor de enriquecimiento en azufre (tiofeno)		9,58

Ejemplo 7

Una nafta cat ligera de PCC, con una temperatura de ebullición correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 50 a 98°C, contiene 300 ppm de compuestos de S. Esta, se bombea a una tasa de 100 m³/hora, al interior de un sistema de membrana de per-vaporización, a un funcionamiento operativo de 98°C.

Se procede a incorporar una membrana de enriquecimiento de azufre, la cual tiene una tasa de permeación de 3 kg/m²/hora, al interior de un módulo enrollado en espiral, que contiene 15 m² de membrana. El módulo, contiene distanciadores de la primera materia de alimentación, membrana y distanciadores de membrana, enrollados alrededor de tubo de recolección central, metálico, perforado. Se utilizan adhesivos, con objeto de separar los canales de la primera materia de alimentación y el permeato, para unir los materiales al tubo de recolección, y para sellar la caja de alojamiento exterior. Los módulos, son de 48 pulgadas en longitud, y de 8 pulgadas en diámetro. 480 de estos módulos, se encuentran montados en cajas de alojamiento de presión, como un sistema de una etapa o zona individual. Se mantiene vacío, en el lado del permeato. El permeato condensado, se recolecta a una tasa de 30 m³/hora, y contiene una cantidad mayor de 930 ppm, de compuestos de S. El factor de enriquecimiento, en su totalidad, es de 3,1, para los compuestos de S. Este permeato, se envía a un hidrotratamiento convencional, para reducir el contenido de S, a un valor de 30 ppm y, a continuación, se envía a la piscina de gasolina.

El retenido generado a partir del sistema de per-vaporización, a una tasa de caudal de 70 m³/hora, contiene menos de 30 ppm de compuestos de azufre. Esta nafta, se envía a la piscina de gasolina. El proceso, redujo la cantidad de nafta enviada a un hidrotratamiento convencional, en un porcentaje del 70%.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para reducir el contenido de azufre de una corriente de alimentación (de primera materia) de hidrocarburos, de nafta, al mismo tiempo que se mantiene substancialmente el rendimiento productivo de los compuestos de olefina, en la corriente de alimentación (de primera materia), comprendiendo, dicho procedimiento:
- 10 i) contactar la primera materia (de alimentación), de nafta, mediante perstracción o pervaporización, con una zona de separación de membrana, que contiene una membrana que tiene una flujo y una selectividad suficientes como para separar, de una forma selectiva, una fracción de permeato, enriquecida en azufre, y una fracción de retenido, deficiente en azufre, que tiene un contenido de azufre de menos de 100 ppm de azufre, y que tiene más de un 50% de la olefina, en peso, en la primera materia de alimentación de nafta, teniendo, la citada membrana, un factor de enriquecimiento en azufre, mayor de 1,5, y siendo una membrana de poliimida, una membrana de poliurea-uretano, o una membrana de polisiloxano, siendo, la citada materia de alimentación de nafta, una nafta ligera, que tiene una temperatura de ebullición comprendida dentro de unos márgenes que van de 50°C a 105°C, y que comprende hidrocarburos aromáticos que contienen azufre, hidrocarburos no aromáticos que contienen azufre, y compuestos de olefina, encontrándose enriquecidas, la citada fracción de permeato, enriquecida en azufre, en hidrocarburos aromáticos que comprenden azufre, e hidrocarburos no aromáticos que contienen azufre, si se compara con la primera materia de alimentación, de nafta;
- 20 ii) recuperar la fracción de retenido, deficiente en azufre, como una corriente de producto;
- 25 iii) someter la fracción de permeato, rica en azufre, a un proceso de no membrana, para reducir el contenido de azufre y proporcionar una corriente de producto de permeato con reducido contenido de azufre; y
- 30 iv) recuperar una corriente de producto de permeato con reducido contenido de azufre, en donde, la cantidad total de compuestos de olefina presentes en la corriente de producto de retenido y la corriente de producto de permeato, es de por lo menos un 50%, en peso, de compuesto de olefina presente en la primera materia de alimentación.
- 35 2. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, la zona de separación de membrana, opera en condiciones de per-vaporización.
- 40 3. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, la zona de separación de membrana, opera en condiciones de perstracción.
- 45 4. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, la cantidad total de compuestos de olefina, en la corriente de producto de retención (retenido) y la corriente del producto permeado (permeato), es de 50 a un 90%, en peso, de los compuestos de olefina presentes en la primera materia de alimentación.
- 50 5. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el contenido de azufre de la fracción deficiente en azufre, es de menos de 50 ppm.
- 55 6. El procedimiento, según la reivindicación 5, en donde, el contenido de azufre de la fracción de retenido, deficiente en azufre, es de menos de 30 ppm.
- 60 7. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, la nafta, de la corriente de primera materia de alimentación, es una nafta craqueada, o es nafta de coquizador, o es un pasada directa.
- 65 8. El procedimiento, según la reivindicación 7, en donde, la nafta craqueada, es una nafta de FCC.
- 70 9. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, la fracción de retenido, deficiente en azufre, comprende por lo menos un 70%, en peso, de la primera materia total de alimentación.
- 75 10. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, para reducir el contenido de azufre, la fracción de permeato enriquecida en azufre, se somete a un proceso de hidrotratamiento, o se somete a un proceso de reabsorción, o se somete a un proceso de destilación catalítica.
- 80 11. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, la membrana, tiene un factor de enriquecimiento de azufre, correspondiente a un valor mayor de 2.
- 85 12. El procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, la membrana, tiene un factor de enriquecimiento de azufre, el cual se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van de 2 a 20.
- 90 13. El procedimiento, según la reivindicación 1, el cual comprende adicionalmente el combinar la corriente de producto de retenido deficiente en azufre y la corriente de producto de permeato con azufre reducido.

FIGURA

