(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 813 364**

(51) Int. Cl.:

C10G 27/00	(2006.01)	***C10G 21/16***	(2006.01)
C10G 29/16	(2006.01)	***C10G 27/02***	(2006.01)
C10G 29/02	(2006.01)	***C10G 27/04***	(2006.01)
C10G 53/12	(2006.01)		
C10G 27/10	(2006.01)		
C10G 17/00	(2006.01)		
C10G 53/14	(2006.01)		
C10G 53/04	(2006.01)		
C10G 27/12	(2006.01)		
C10G 21/20	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014** **PCT/AU2014/000270**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014** **WO14138810**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014** **E 14765605 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** **EP 2970795**

(54) Título: **Proceso para eliminar compuestos de azufre de hidrocarburos**

(30) Prioridad:

15.03.2013 US 201361790749 P
15.03.2013 US 201361841870 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2021

(73) Titular/es:

ULTRACLEAN FUEL LIMITED (100.0%)
17 Lucca Road
Wyong NSW 2259, AU

(72) Inventor/es:

GARGANO, GORDON JOHN y
HALPERN, MARC EDWARD

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

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).

ES 2 813 364 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso para eliminar compuestos de azufre de hidrocarburos

Campo

[0001] La presente invención se refiere a la eliminación de compuestos de azufre de corrientes de hidrocarburos.

Antecedentes

[0002] La eliminación de compuestos de azufre de corrientes de hidrocarburos (HC) fósiles, tales como condensado de gas natural, queroseno, combustible de aviación para turbinas, gasóleo y fueloil, reduciéndolos a niveles de ppm ultrabajos tiene una importancia técnica notable en la industria y la sociedad debido al hecho de que los compuestos que contienen azufre pueden tener efectos negativos sobre operaciones técnicas y el medio ambiente. Por ejemplo, la presencia de azufre combinado químicamente, tal como compuestos organosulfurados, en corrientes de hidrocarburos puede provocar corrosión de equipos de procesado y piezas de motores. Además, la emisión de SO_x y NO_x (óxidos de nitrógeno y azufre) por la combustión de combustibles fósiles que contienen azufre y nitrógeno, provoca daños en el medio ambiente. Es preocupante en la presencia de azufre de Aromáticos Poli-Nucleares (PAH), que cuando combustiona, puede producir compuestos carcinógenos tóxicos y probables en el medio ambiente.

[0003] Con un énfasis cada vez mayor en eliminar o minimizar la descarga de azufre a la atmósfera, se ha puesto atención en la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno de materias primas de hidrocarburos antes de que dichos hidrocarburos combustionen. La desulfuración de materias primas es obligada en la mayoría de países del mundo. Actualmente, la legislación en los Estados Unidos limita el nivel de azufre en combustibles, tales como hidrocarburos de gasolina y gasóleo, a 30 ppm y 15 ppm respectivamente. Este límite de 15 ppm es más estricto en otras partes del mundo, tales como la UE, donde los niveles de azufre permisibles son tan bajos como ≤10 ppm. Asimismo, este también es el nivel obligatorio adoptado por otros países, tales como Japón, Australia y Nueva Zelanda.

El documento US 2007/0051667 A1 da a conocer la reducción del contenido, que incluye azufre, de combustible diésel, lo cual se logra mediante oxidación en presencia de un catalizador seguida por una extracción a contracorriente líquido-líquido.

El documento US 2009/0065399 A1 se refiere a un método mejorado para desulfurar una corriente de combustible, tal como una corriente de gasóleo, que incluye la generación de un aceite de sulfona, la desulfuración del aceite de sulfona y el reciclado de la corriente rica en bifenilo y las corrientes de gasóleo con contenido ultrabajo en azufre resultantes.

El documento US 2012/0018350 A1 da a conocer la desulfuración de combustibles fósiles mediante la combinación de combustibles fósiles con una mezcla acuosa de ozono o peróxido de hidrógeno y un catalizador de transferencia de fase de sal de tetraoctilfosfonio, y la mezcla a continuación se somete a un mezclado reactivo para formar compuestos de azufre oxidados en el combustible.

El documento US 2002/0148756 A1 da a conocer un proceso para la producción de componentes con vistas al mezclado en refinería de combustibles de transporte mediante oxidación selectiva de materia prima que comprende una mezcla de hidrocarburos, y compuestos orgánicos que contienen azufre y que contienen nitrógeno.

El documento US 2007/0227950 A1 da a conocer un proceso para la producción de componentes con vistas al mezclado en refinería de combustibles de transporte mediante oxidación selectiva de materia prima que comprende una mezcla de hidrocarburos, y compuestos orgánicos que contienen azufre y que contienen nitrógeno.

Sumario

[0004] La presente exposición se refiere en general a un proceso para reducir el contenido de azufre de materias primas de hidrocarburos, tales como condensado de gas natural, queroseno, combustible de aviación para turbinas, gasóleo, gasóleo de vacío y fueloil. En algunas realizaciones, la exposición se refiere a un proceso para eliminar una gama de compuestos de azufre de material de hidrocarburos que contiene una gama de compuestos de azufre.

[0005] La presente invención y su alcance quedan definidos por las reivindicaciones adjuntas. La descripción más genérica de la invención se proporciona únicamente con fines ilustrativos. Las realizaciones que no quedan cubiertas por estas reivindicaciones tienen únicamente fines referenciales.

[0006] El proceso dado a conocer en el presente documento usa un proceso de oxidación personalizado que comprende uno o dos pasos de oxidación para producir los compuestos de azufre oxidados correspondientes en forma de sulfóxidos y/o sulfonas. Estos sulfóxidos y sulfonas, aunque siguen estando presentes en las corrientes de hidrocarburos líquidos, se extraen posteriormente produciendo así una corriente de hidrocarburos baja en azufre y,

opcionalmente, después de un tratamiento adicional de los sulfóxidos y/o sulfonas, producen una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre y una corriente acuosa de sulfito de sodio o ácido sulfúrico. La corriente de hidrocarburos baja en azufre y la corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre pueden reciclarse individualmente o pueden combinarse para su reciclaje. En algunas realizaciones, se producen corrientes de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre y de hidrocarburos aromáticos con contenido ultrabajo de azufre.

[0007] Por consiguiente, en al menos una realización preferida, el proceso de la presente invención proporciona ventajosamente una forma económicamente viable de reducir niveles de azufre en hidrocarburos líquidos que contienen una variedad de especies de azufre para producir corrientes de hidrocarburos reciclables, corrientes residuales muy bajas y una pérdida mínima de componentes de hidrocarburos.

[0008] En un primer aspecto, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para oxidar los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona con el fin de proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario, en el que los oxidantes primarios tienen un ORP de hasta aproximadamente 1550 mV;
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para oxidar compuestos de azufre no oxidados por el oxidante primario a compuestos de sulfóxido y/o sulfona con el fin de proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario, en donde el oxidante secundario tiene un ORP superior a aproximadamente 1550 mV;
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre; y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre, en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0009] Según la invención reivindicada en la presente, el oxidante primario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en:

a) N-cloroimida,
b) ácido hipobromoso
d) agua oxidante electrolizada y
e) peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado.

[0010] El peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado puede ser peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, que incluyen catalizadores seleccionados del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo, metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de la velocidad de degradación; y cocatalizado por un Catalizador de Transferencia de Fase (PTC).

[0011] Los catalizadores de control de la velocidad de degradación incluyen, aunque sin carácter limitativo, ácido fosfotúngstico (PTA). El ácido fosfotúngstico puede formarse a partir de tungstato de sodio dihidratado ($Na_2WO_4.2H_2O$) y ácido fosfórico.

[0012] En una realización, el catalizador es un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" producido por Hydrogen Link, Inc.

[0013] El PTC se puede seleccionar del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo: sales de amonio cuaternario que incluyen, aunque sin carácter limitativo: hidrogenosulfatos de amonio cuaternario, tales como tri-C8-10-alquilmetil, hidrogenosulfatos (por ejemplo Ultra C, que es un PTC privativo disponible en y desarrollado por Ultraclean Fuel y PTC Organics); cloruro de metiltrialquil(C_8-C_{10})amonio (por ejemplo Adogen® 464 disponible en Evonik Industries); y sales de N-metil-N,N-dioctiloctano-1-amonio tales como el cloruro (por ejemplo Aliquat® 336 disponible en BASF); o PTC's equivalentes conocidos para aquellos versados en la materia.

[0014] En una realización, el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado en el que el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico (PTA) que comprende tungstato de sodio dihidratado y ácido fosfórico y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende un hidrogenosulfato de amonio cuaternario.

[0015] Según la invención reivindicada en la presente, el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en:

d) radicales hidroxilo,

e) ferrato líquido (hierro VI),
f) dióxido de cloro y
g) ácido hiperfluoroso/disolvente polar.

[0016] Todavía en otra realización, el material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre tiene una masa de azufre de >1.000 ppm.

[0017] De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para aportar un material de hidrocarburos oxidado primario en el que el oxidante primario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en N-cloroimida, ácido hipobromoso, agua oxidante electrolizada y peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado, de tal manera que el oxidante primario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona;
y/o
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos o material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para aportar un material de hidrocarburos oxidado secundario en el que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/disolvente polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona;
y
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante para aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre,

en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0018] En una realización de acuerdo con el segundo aspecto, el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado puede ser peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, que incluyen catalizadores seleccionados del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo, metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de la velocidad de degradación; y cocatalizado por un catalizador de transferencia de fase (PTC) según se ha definido anteriormente.

[0019] En una realización preferida de acuerdo con el segundo aspecto, el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico (PTA) que comprende tungstato de sodio dihidratado y ácido fosfórico y cocatalizado por un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, preferentemente un hidrogenosulfato de amonio cuaternario.

[0020] En otra realización de acuerdo con el segundo aspecto, el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" (Hydrogen Link, Inc) y cocatalizado por un catalizador de transferencia de fase (PTC).

[0021] En otra realización del segundo aspecto, cuando el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado según se ha descrito anteriormente, el proceso incluye los pasos a) y b).

[0022] Todavía en otra realización del segundo aspecto, cuando el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado según se ha descrito anteriormente, el proceso incluye solo el paso a).

[0023] Una ventaja de una realización del proceso dado a conocer en la presente es su capacidad para reducir el contenido de azufre de una gama de hidrocarburos que contienen una variedad de compuestos de azufre de complejidad y resistencia a la oxidación variables. Una ventaja de otra realización del proceso dado a conocer en la presente, es la capacidad de llevar a cabo un proceso de oxidación en dos pasos para oxidar una gama de compuestos de hidrocarburos que contienen azufre con resistencia variable a la oxidación. Una ventaja de todavía otra realización del proceso dado a conocer en la presente, es la capacidad de producir una corriente de hidrocarburos baja en azufre y una corriente aromática baja en azufre.

[0024] Por consiguiente, una realización del primer y segundo aspectos proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario tal que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a

compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en N-cloroimida, ácido hipobromoso, agua oxidante electrolizada y peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado, y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico (PTA) y cocatalizado por un catalizador de transferencia de fase (PTC), preferentemente una sal de amonio cuaternario, más preferentemente un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
y
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario en el que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/disolvente líquido polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona;
y
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre,

en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0025] Otra realización del primer y segundo aspectos proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario de tal manera que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico y cocatalizado con un catalizador de fase de transferencia (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, preferentemente un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
y
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario en el que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/disolvente líquido polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona;
y
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre,

en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0026] Otra realización del primer y segundo aspectos proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario de tal manera que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por un catalizador heterogéneo (por ejemplo "Oxy-Catalyst" de Hydrogen Link Inc) y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, preferentemente un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
y
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario en el que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/disolvente líquido polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona;
y

c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre,

en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0027] Todavía en otra realización del segundo aspecto, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso los pasos de:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos primario oxidado tal que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en el que el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, por ejemplo, un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre, en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0028] Todavía en otra realización del segundo aspecto, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso los pasos de:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario tal que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por un catalizador heterogéneo (por ejemplo "Oxy-Catalyst" de Hydrogen Link Inc) y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, por ejemplo, un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre,

en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0029] En las dos realizaciones anteriores, en el proceso no se usa un oxidante secundario, según se ha descrito anteriormente en la presente en el paso b). En el proceso de acuerdo con esta realización solamente se usa el oxidante primario y terciario, según se ha descrito anteriormente en la presente.

[0030] En un tercer aspecto, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos primario oxidado de tal manera que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en N-cloroimida, ácido hipobromoso, agua oxidante electrolizada y peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado;
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante para aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre; y
d) separar la corriente de sulfóxido y/o sulfona de la corriente de hidrocarburos baja en azufre.

[0031] En una realización preferida del tercer aspecto, el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado.

[0032] El peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado puede ser peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, que incluyen catalizadores seleccionados del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo, metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de la velocidad de degradación; y cocatalizado por un Catalizador de Transferencia de Fase (PTC).

[0033] Los catalizadores de control de la velocidad de degradación incluyen, aunque sin carácter limitativo, ácido fosfotúngstico (PTA). El ácido fosfotúngstico puede formarse a partir de tungstato de sodio dihidratado ($Na_2WO_4.2H_2O$) y ácido fosfórico.

[0034] El PTC se puede seleccionar del grupo que incluye aunque sin carácter limitativo: sales de amonio cuaternario que incluyen, aunque sin carácter limitativo: hidrogenosulfatos de amonio cuaternario, tales como tri-C8-10-alquilmetil, hidrogenosulfatos (por ejemplo Ultra C, que es un PTC privativo disponible en y desarrollado por Ultraclean Fuel y PTC Organics); cloruro de metiltrialquil(C_8-C_{10})amonio (por ejemplo Adogen® 464 disponible en Evonik Industries); y sales de N-metil-N,N-dioctiloctano-1-amonio tales como el cloruro (por ejemplo Aliquat® 336 disponible en BASF); o PTC's equivalentes conocidos para aquellos versados en la materia.

[0035] En una realización del tercer aspecto, el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado en el que el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico que comprende tungstato de sodio dihidratado y ácido fosfórico y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende un hidrogenosulfato de amonio cuaternario.

[0036] En otra realización del tercer aspecto, el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado en el que el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" (Hydrogen Link, Inc) y cocatalizado por un catalizador de transferencia de fase (PTC).

[0037] De acuerdo con el paso c) del tercer aspecto dado a conocer en el presente documento, por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraen en un extractante para aportar una corriente de sulfona/sulfóxido y una corriente de hidrocarburos baja en azufre aparte. El extractante puede ser un disolvente de extracción polar seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, DMF, DMSO, metanol, agua, salmuera y furfural o un líquido iónico (IL). En una realización, el disolvente de extracción es acetonitrilo.

[0038] Opcionalmente, el proceso según el tercer aspecto incluye además un paso de hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario, al que en lo sucesivo en la presente se hace referencia como paso b), en la que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/disolvente líquido polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona.

[0039] Opcionalmente, el proceso según el tercer aspecto incluye además un paso de hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre, al que en lo sucesivo en la presente se hace referencia como paso e), en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0040] Opcionalmente, el proceso según el tercer aspecto incluye además un paso de hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado secundario formado en el paso b) con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre.

[0041] En una realización particular del tercer aspecto dado a conocer en el presente documento, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso los pasos de:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario tal que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, por ejemplo, un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un extractante tal como acetonitrilo, para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y

d) separar la corriente de sulfóxido y/o sulfona de la corriente de hidrocarburos baja en azufre.

[0042] En otra realización particular del tercer aspecto dado a conocer en este documento, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso los pasos de:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario tal que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" (*Hydrogen Link, Inc*), y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, por ejemplo, un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un extractante tal como acetonitrilo, para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
y
d) separar la corriente de sulfóxido y/o sulfona de la corriente de hidrocarburos baja en azufre.

[0043] En las dos realizaciones anteriores, se usa un oxidante primario específico en el proceso. El uso adicional de un oxidante secundario y/o terciario en el proceso es opcional.

[0044] Todavía en otra realización del primer, segundo y tercer aspecto, se proporciona un proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso los pasos de:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario de tal manera que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona, en donde el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en donde el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico o un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-Catalyst" (Hydrogen Link Inc), y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario, por ejemplo, un hidrogenosulfato de amonio cuaternario;
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario en el que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/disolvente líquido polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona.
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y/o el material de hidrocarburos oxidado secundario con un extractante, tal como acetonitrilo, para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre;
d) separar la corriente de sulfóxido y/o sulfona de la corriente de hidrocarburos baja en azufre; y
e) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre,

en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito.

[0045] El oxidante primario oxida compuestos de azufre en el material de hidrocarburos a sulfóxidos y/o sulfonas para aportar un material de hidrocarburos oxidado primario. De acuerdo con el segundo aspecto y una realización preferida del primer y tercer aspectos, el oxidante primario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en N-cloroimida, ácido hipobromoso, agua oxidante electrolizada y peróxido de hidrógeno catalizado/cocatalizado según se ha definido en la presente anteriormente. Generalmente, el oxidante primario se utiliza para oxidar los compuestos de azufre ricos en electrones, así como sulfuros, disulfuros y mercaptanos. Preferentemente, el oxidante primario oxida compuestos de azufre con una densidad de electrones en el átomo de azufre superior a aproximadamente 5,739.

[0046] En una realización del segundo aspecto, el oxidante primario tiene un potencial de oxidación-reducción (ORP) de hasta aproximadamente 1,55 (1,550 mV).

[0047] En una realización del primer, segundo y tercer aspecto, el oxidante primario es N-cloroimida. La N-cloroimida se puede preparar por reacción de hipoclorito de sodio, agua y una imida, preferentemente ácido cianúrico. Más preferentemente, la N-cloroimida se prepara *in situ*, y se prepara según se requiera en el transcurso del proceso de la invención.

[0048] En otra realización, el oxidante primario es ácido hipobromoso. El ácido hipobromoso se puede preparar por electrólisis de bromuro de hidrógeno en agua, más preferentemente, se prepara *in situ* por electrólisis de bromuro de hidrógeno en agua. En una realización preferida, la regeneración de bromo mediante electrólisis permite el reciclaje del oxidante primario.

[0049] En otra realización, el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado. El peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es tal como se ha definido anteriormente.

[0050] En una realización, el oxidante primario es agua oxidante electrolizada. El agua oxidante electrolizada se puede preparar de acuerdo con métodos conocidos.

[0051] El material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre es preferentemente un material de hidrocarburos líquido que contiene compuestos de azufre. Los ejemplos de materiales de hidrocarburos líquidos preferidos que contienen compuestos de azufre incluyen, aunque sin carácter limitativo, combustibles diésel, materia prima de combustible de aviación para turbinas, condensado de gas natural (NGC).

[0052] En una realización, el material de hidrocarburos se hace entrar en contacto con el oxidante primario en por lo menos una cantidad estequiométrica para la conversión de compuestos de azufre en compuestos de sulfóxido y/o sulfona y de este modo proporcionar el hidrocarburo oxidado primario. En otra realización, la cantidad de oxidante primario se dosifica proporcionalmente con una relación equivalente a entre 2 moles y 4 moles de oxidante con respecto a 1 mol de azufre, por ejemplo, según lo detecta un Analizador de Azufre Total en línea.

[0053] En una realización, el material de hidrocarburos se hace entrar en contacto con el oxidante primario a una temperatura en el intervalo de aproximadamente: 20ºC-70ºC, 50-70 ºC, 50-65 ºC, 55-65 ºC, 60- 65 ºC, 30-65 ºC ó 20-40ºC y una presión en el intervalo de aproximadamente: 20 PSI (140 kPa)-100 PSI (700 kPa), 20 PSI (140kPa)-50 PSI (350kPa), ó 30 PSI (210 kPa)-50 PSI (350 kPa).

[0054] En una realización, el material de hidrocarburos se calienta en el intervalo de aproximadamente 30-65 ºC antes del paso a). Preferentemente, se introduce en el reactor de oxidación primario a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa a 350 kPa.

[0055] El oxidante primario se puede introducir en el reactor de oxidación primario al mismo tiempo que el material de hidrocarburos.

[0056] En algunas realizaciones, el oxidante primario se usa en ausencia de catalizadores (como metales de transición y/o nobles) o cocatalizador (tal como sales de amonio cuaternario como Catalizador de Transferencia de Fase (PTC)). En otras realizaciones, tales como cuando el peróxido de hidrógeno es el oxidante primario, están presentes catalizadores y cocatalizadores.

[0057] En el primer aspecto y realizaciones preferidas del segundo y tercer aspecto, el material de hidrocarburos oxidado primario se oxida adicionalmente usando el oxidante secundario para oxidar adicionalmente cualesquiera compuestos de azufre no oxidados por el primer oxidante.

[0058] El proceso de acuerdo con el segundo aspecto permite que el material de hidrocarburos sea oxidado por el oxidante primario, el oxidante secundario o los oxidantes tanto primario como secundario en función de las especies de azufre presentes en el material de hidrocarburos. En una realización, el material de hidrocarburos oxidado primario contiene tanto compuestos que contienen azufre como compuestos de sulfóxido y/o sulfona. En esta realización, puede ser deseable hacer entrar en contacto adicionalmente el hidrocarburo oxidado primario con el oxidante secundario para oxidar los compuestos de azufre restantes. Esto puede ser necesario si el hidrocarburo que se está procesando contiene más tiofenos y benzotiofenos, ya que estas especies son resistentes a la oxidación. Sin imponer límites teóricos, esto se considera en parte debido a sus relativamente bajas densidades de electrones o a su deficiencia o carencia de electrones. Por ejemplo, se ha observado que el tiofeno en forma de trimetil benzotiofeno es muy resistente a la oxidación.

[0059] Los oxidantes primarios y secundarios oxidan los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona para aportar un material de hidrocarburos oxidado.

[0060] De acuerdo con el segundo aspecto y una realización preferida del primer y tercer aspectos, el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro o ácido hiperfluoroso/disolvente polar.

[0061] De acuerdo con el segundo y tercer aspectos, el oxidante secundario puede usarse además y después del tratamiento con el oxidante primario o en lugar del primer oxidante. En una realización, el material de hidrocarburos oxidado primario contiene compuestos de sulfóxido y/o sulfona pero no compuestos que contienen azufre. En esta

realización, no se requieren pasos de oxidación adicionales para oxidar los compuestos de azufre. En otra realización, el oxidante secundario oxida cualesquiera compuestos de azufre que no hayan sido oxidados por el oxidante primario a compuestos de sulfóxido y/o sulfona. Generalmente, se requerirá un oxidante secundario si el oxidante primario no oxida de manera cuantificable los compuestos de azufre del material de hidrocarburos.

[0062] El oxidante secundario se utiliza principalmente para oxidar compuestos de azufre que son relativamente pobres en electrones (es decir, tienen una baja densidad de electrones en el átomo de azufre). Preferentemente, el oxidante secundario oxida compuestos de azufre con una densidad de electrones en el átomo de azufre de ≤ 5,73.

[0063] Según el primer aspecto y una realización preferida del segundo y tercer aspectos, el oxidante secundario tiene un potencial de oxidación-reducción (ORP) de ≥ 1550 mV. En una realización, el oxidante secundario tiene un potencial de oxidación-reducción (ORP) de ≥1700 mV. En otra realización, el ORP del oxidante secundario es ≥1900 mV. En otra realización, el ORP está en el intervalo de aproximadamente 1550-2200 mV. El oxidante secundario tiene un ORP más alto que el oxidante primario.

[0064] En una realización, el oxidante secundario se hace entrar en contacto con el material de hidrocarburos oxidado primario o el material de hidrocarburos en por lo menos una cantidad estequiométrica para la conversión de compuestos de azufre en compuestos de sulfóxido y/o sulfona y de este modo proporciona el material de hidrocarburos oxidado secundario. En otra realización, el oxidante secundario se hace entrar en contacto con el material de hidrocarburos oxidado primario o material de hidrocarburos en un exceso estequiométrico de >1 mol de oxidante con respecto a aproximadamente 1 mol de azufre, o de aproximadamente 1 - 3 moles de oxidante con respecto a aproximadamente 1 mol de azufre, o aproximadamente 2 - 3 moles de oxidante con respecto a aproximadamente 1 mol de azufre. El oxidante secundario puede hacerse entrar en contacto con el material de hidrocarburos oxidado primario o el material de hidrocarburos a una temperatura de menos de aproximadamente 35 ºC, o en el intervalo de aproximadamente 15-35 ºC y a una presión de menos de aproximadamente 700 kPa, o en el intervalo de aproximadamente 100-700 kPa; o aproximadamente 125-350 kPa. En una realización, el contacto se produce durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 30 segundos a 10 minutos, o aproximadamente 40 segundos a 5 minutos, o aproximadamente 1-4 minutos.

[0065] En una realización específica del primer, segundo y tercer aspecto, el oxidante secundario es dióxido de cloro que puede estar en forma de una solución de agua estabilizada que tiene un contenido de dióxido de cloro en el intervalo de aproximadamente 3000 ppm (0,3%) a 8000 ppm (0,8%). El dióxido de cloro se puede suministrar a la reacción a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15-35 ºC, o aproximadamente 18-25 ºC y a una presión de aproximadamente 140 kPa a 700 kPa.

[0066] En otra realización específica del primer, segundo y tercer aspecto, el oxidante secundario es ácido hipofluoroso en un disolvente polar que incluye, aunque sin carácter limitativo, acetonitrilo. En esta realización, se puede preparar ácido hipofluoroso en acetonitrilo burbujeando una mezcla gaseosa que comprende flúor y nitrógeno en acetonitrilo líquido para formar el oxidante en forma de un oxidante electrofílico de $HOF.CH_3CN$, en el que la concentración de flúor mezclado (*mixed*) con nitrógeno no supera aproximadamente el 20% en peso, o está en el intervalo de aproximadamente el 15% al 20%, o en el intervalo de aproximadamente el 10% al 15% en peso de flúor mezclado (*blended*) con el nitrógeno. En una realización, el oxidante secundario se suministra a un reactor de oxidación secundario a temperatura ambiente, o inferior a aproximadamente 25ºC (77ºF), o aproximadamente a 20ºC (68ºF), o a aproximadamente 15ºC (59 ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 30 PSI (140 kPa) a 100 PSI (700 kPa).

[0067] En otra realización del primer, segundo y tercer aspecto, el oxidante secundario es radicales hidroxilo. En esta realización, se puede adicionar una cantidad estequiométrica del oxidante secundario al reactor de oxidación secundario en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a 5 minutos, o aproximadamente 2 minutos a 4 minutos, o aproximadamente 3 a 3,5 minutos, a una temperatura inferior a aproximadamente 25ºC (77ºF), o a aproximadamente 25-15 ºC, o a aproximadamente 20ºC (68ºF), o a aproximadamente 15ºC (59ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 30 PSI (140 kPa) a 100 PSI (700 kPa).

[0068] Todavía en otra realización específica del primer, segundo y tercer aspecto, el oxidante secundario es Ferrato Líquido VI. En esta realización, se puede adicionar una cantidad estequiométrica del oxidante secundario al reactor de oxidación secundario y el Ferrato Líquido se produce in situ mediante reacción que implica sosa cáustica, lejía y cloruro férrico. El Ferrato líquido VI se puede mezclar vigorosamente con el material de hidrocarburos o primer hidrocarburo oxidado durante un tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 - 5 minutos, o de aproximadamente 2 minutos a 4 minutos, o de aproximadamente 3 a 3,5 minutos a una temperatura inferior a aproximadamente 25ºC (77ºC), o en el intervalo de aproximadamente 25-15ºC, o a aproximadamente 20ºC (68ºF), o a aproximadamente 15ºC (59ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 30 PSI (140 kPa) a 100 PSI (700 kPa).

[0069] Pruebas empíricas han confirmado que la oxidación de compuestos de azufre no resulta perceptiblemente más completa después de efectuar dos ciclos de oxidación. Por consiguiente, en una realización preferida del proceso dado

a conocer en la presente, será más eficiente si no se requieren más de dos ciclos de oxidación ya que el nivel de oxidación efectiva disminuye muy notablemente después de dos reacciones de oxidación.

[0070] De acuerdo con el paso c) del primer, segundo y tercer aspectos dados a conocer en la presente, por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraen en un extractante para aportar una corriente de sulfona/sulfóxido y una corriente aparte de hidrocarburos baja en azufre. En una realización, la mayoría o la totalidad de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraen en el extractante. El extractante puede estar en forma de un líquido iónico (IL) o un disolvente de extracción polar alternativo. En una realización, el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario se hace entrar en contacto con un líquido iónico (IL) o un disolvente de extracción polar durante un tiempo y bajo condiciones para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga o absorba en el disolvente o líquido de extracción. En una realización, el extractante es un disolvente de extracción polar seleccionado del grupo que consiste en DMF, DMSO, metanol, agua, salmuera, furfural, acetonitrilo. Por ejemplo, se puede utilizar un proceso de extracción líquido/líquido o adsorción de intercambio iónico para extraer los compuestos de sulfona/sulfóxido.

[0071] El extractante puede ser un IL de la composición general Q^+ A^-, donde Q^+ es un catión de fosfonio o amonio cuaternario y A^- es un anión inorgánico u orgánico, seleccionado de tal manera que el IL esté en un estado líquido a la temperatura y presión de funcionamiento del proceso.

[0072] Se pueden llevar a cabo múltiples extracciones y lavados con agua en el proceso del primer, segundo y tercer aspectos dados a conocer en la presente. En una realización, la mayoría o la totalidad de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extrae en un extractante acuoso para aportar una corriente de hidrocarburos baja en azufre tras contacto con un extractante acuoso. En otra realización, la mayoría o la totalidad de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraen en un extractante acuoso para aportar una corriente de hidrocarburos baja en azufre después de múltiples extracciones acuosas, es decir, tras contacto con más de un extractante acuoso.

[0073] El material de hidrocarburos oxidado primario o secundario puede hacerse entrar en contacto con el extractante o bien directamente después de la oxidación o bien, opcionalmente, después de un paso de extracción con lavado con agua.

[0074] El paso de hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con el oxidante se puede efectuar con el extractante, simultáneamente con o después del contacto con el extractante.

[0075] En una realización, una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se puede extraer del material de hidrocarburos oxidado primario después de los pasos a) y del material de hidrocarburos oxidado secundario después del paso c), para aportar una corriente de sulfona/sulfóxido y una corriente de hidrocarburos baja en azufre.

[0076] Según una realización del primer, segundo y tercer aspecto, el primer y/o segundo material de hidrocarburos oxidado obtenido del paso a) y/o el paso c) se lavan con agua.

[0077] Según otra realización del primer, segundo y tercer aspecto, el paso c) incluye además un paso de lavado con agua antes de que la corriente de sulfóxido y/o sulfona y la corriente de hidrocarburos baja en azufre se separen.

[0078] El oxidante terciario oxida los compuestos de sulfóxido y/o sulfona a compuestos de sulfito en el paso d) del primer y segundo aspectos y una realización preferida del tercer aspecto de los procesos dados a conocer en este documento. Se entenderá que el oxidante terciario tendrá una fuerza que sea capaz de oxidar el grupo sulfóxido y/o sulfona de un compuesto a un grupo sulfito. En una realización, el oxidante terciario es una solución cáustica. El oxidante terciario se puede seleccionar del grupo que consiste en:

i) hidróxido de sodio,
ii) hidróxido de potasio; y
iii) radicales hidroxilo.

[0079] En otras realizaciones, la oxidación con el oxidante terciario se lleva a cabo en un intervalo de aproximadamente 40-95ºC.

[0080] En una realización, el hidróxido de sodio es el oxidante terciario. La oxidación de los compuestos de sulfona y/o sulfóxido con solución de hidróxido de sodio forma sulfito de sodio acuoso. La solución de hidróxido de sodio puede estar en una concentración de aproximadamente 30-60%, o aproximadamente 50%. Preferentemente, la relación estequiométrica de sulfona y/o sulfóxido con respecto a hidróxido de sodio es aproximadamente 1:1. La oxidación se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40-95ºC, o aproximadamente 50-85ºC o aproximadamente 75 ºC. En una realización, el oxidante terciario y la corriente de sulfóxido y/o sulfona se agitan durante un período de hasta aproximadamente 12 minutos, o hasta aproximadamente 10 minutos o hasta aproximadamente 8 minutos o aproximadamente 5 minutos.

[0081] En otra realización, el oxidante terciario es radicales hidroxilo. La oxidación de los compuestos de sulfona y/o sulfóxido con radicales hidroxilo forma un sulfito y después de la adición de agua forma ácido sulfúrico. Preferentemente, la relación estequiométrica de radicales hidroxilo con respecto a sulfona/sulfóxido está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a 4:1, en una realización la relación estequiométrica es aproximadamente 2:1, en otra es aproximadamente 1:1. La oxidación se puede llevar a cabo a una temperatura de hasta aproximadamente 75ºC, o hasta aproximadamente 70ºC, o hasta aproximadamente 65ºC, o en el intervalo de aproximadamente 20ºC (68ºF) a 50ºC (122ºF) durante un período suficiente para oxidar los compuestos de sulfóxido/sulfonas (SO/SO_2) a compuestos de sulfito (SO_3). En una realización, los radicales hidroxilo pueden estar presentes como componentes de aire húmedo catalizado por UV o H_2O_2 catalizado. El oxidante terciario y la corriente rica en sulfóxido/sulfona se pueden agitar durante un período en el intervalo de aproximadamente 10-20 minutos.

[0082] En otra realización, la corriente de hidrocarburos baja en azufre y el compuesto aromático bajo en azufre se combinan y reciclan como combustible de hidrocarburos bajo en azufre.

[0083] En una realización de acuerdo con todos los aspectos, el contenido de azufre del material de hidrocarburos se analiza antes del contacto con el primer y/o segundo oxidante usando detectores conocidos tales como un Detector de fluorescencia por rayos X sensible a azufre. En otra realización, se determina la masa de azufre. Todavía en otra realización, se determina la masa y el contenido de compuestos de azufre.

[0084] En otra realización, los compuestos de sulfito producidos por oxidación con el oxidante terciario se usan para un procesado adicional.

[0085] El proceso de acuerdo con el primer, segundo y tercer aspecto puede comprender además: e) hacer entrar en contacto la corriente de hidrocarburos baja en azufre obtenida en el paso c) con un adsorbente para eliminar compuestos residuales de azufre de la corriente de hidrocarburos baja en azufre con el fin de proporcionar una corriente de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre (o ULSD). En una realización, el adsorbente se selecciona de adsorbentes físicos o fisicoquímicos, preferentemente zeolita Y, carbón activado, chabazita impregnada con Cu, tierra de Fuller y estructuras óxido metálicas (MOF).

[0086] En otra realización, después del paso e) el absorbente cargado se regenera/purga usando desagregación (*stripping*) con N_2 por calentamiento para desorber compuestos de azufre del adsorbente.

[0087] De acuerdo con la invención reivindicada en la presente, el proceso incluye el paso de separar la corriente de sulfona/sulfóxido y la corriente de hidrocarburos baja en azufre producidas en el paso c).

[0088] En una realización preferida del primer, segundo y tercer aspecto, la corriente de hidrocarburos baja en azufre se pule para eliminar cualquier compuesto residual de azufre usando adsorbentes que incluyen grupos MOF (Estructuras Orgánico Metálicas) que incluyen aunque sin carácter limitativo Basolita (C18H6Cu3O12) – Cobre Benceno-1,3,5-tricarboxilato), grupo de adsorbentes del tipo Adsorbente de Purificación de Óxido Metálico Selexsorb, CuCl2MIL-47 MOF, Zeolita Y, Quitosano de Impresión Molecular, Chabazita impregnada con Cu, Tierra de Fuller o Carbón Activado.

[0089] En otra realización del proceso del primer, segundo y tercer aspectos, después del paso d), la corriente de compuesto aromático se mezcla con la corriente de hidrocarburos baja en azufre.

[0090] El proceso de acuerdo con el primer, segundo y tercer aspecto puede incluir además un paso de premezclado antes del paso a).

[0091] En un cuarto aspecto, se proporciona un método para regenerar un compuesto de sulfona y/o sulfóxido aromático y/o alifático en un compuesto aromático y/o alifático exento de sulfona y/o sulfóxido que comprende hacer entrar en contacto el compuesto de sulfona y/o sulfóxido aromático y/o alifático con radicales hidroxilo para formar el compuesto aromático o alifático exento de sulfona y/o sulfóxido y un sulfito.

[0092] En una realización, el sulfito se hidrata a ácido sulfúrico.

[0093] En otra realización, el compuesto de sulfona y/o sulfóxido aromático y/o alifático es el compuesto de sulfóxido/sulfona formado en el proceso de acuerdo con el primer, segundo o tercer aspecto dado a conocer en la presente.

[0094] En un quinto aspecto, se proporciona un método para oxidar un material de hidrocarburos que contiene azufre a un material de hidrocarburos que contiene sulfóxido y/o sulfona, que comprende hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos que contiene azufre con un oxidante primario seleccionado del grupo que consiste en N-cloroimida, ácido hipobromoso, peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y agua oxidante electrolizada, en donde el ácido hipobromoso se prepara *in situ* por electrólisis de bromuro de hidrógeno en agua y preferentemente en donde el ácido

hipobromoso se regenera y recicla en el proceso que sigue a la oxidación del material de hidrocarburos que contiene azufre.

[0095] En una realización del quinto aspecto, el peróxido de hidrógeno es catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, que incluyen catalizadores seleccionados del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo, metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de la velocidad de degradación; y cocatalizado por un Catalizador de Transferencia de Fase (PTC) según se da a conocer en este documento de acuerdo con el primer aspecto. En una realización, el catalizador es PTA según se ha descrito en la presente anteriormente. En otra realización, el catalizador es un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" producido por Hydrogen Link, Inc.

[0096] En un sexto aspecto, se proporciona un método para oxidar un material de hidrocarburos que contiene azufre a un material de hidrocarburos que contiene sulfóxido y/o sulfona, que comprende hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos que contiene azufre con un oxidante secundario seleccionado de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hiperfluoroso/acetonitrilo.

[0097] En una realización, los radicales hidroxilo se producen *in situ* exponiendo aire húmedo a TiO_2 catalizado por energía de luz UV.

[0098] En un séptimo aspecto, se da a conocer el uso de sales de amonio cuaternario como cocatalizador con peróxido de hidrógeno catalizado en la oxidación de compuestos de azufre en un material de hidrocarburos.

[0099] En una realización del séptimo aspecto, el peróxido de hidrógeno catalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, que incluyen catalizadores seleccionados del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo, metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de la velocidad de degradación.

[0100] Los catalizadores de control de la velocidad de degradación incluyen, aunque sin carácter limitativo, ácido fosfotúngstico. El ácido fosfotúngstico puede formarse a partir de tungstato de sodio dihidratado ($Na_2WO_4.2H_2O$) y ácido fosfórico.

[0101] En una realización, el catalizador es PTA según se ha descrito en la presente anteriormente. En otra realización, el catalizador es un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" producido por Hydrogen Link, Inc.

[0102] En otra realización del séptimo aspecto, las sales de amonio cuaternario son PTC seleccionado del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo: tri-C8-10-alquilmetilo, hidrogenosulfatos (por ejemplo Ultra C, que es un PTC privativo disponible en y desarrollado por Ultraclean Fuel y PTC Organics); cloruro de metiltrialquil(C_8-C_{10})amonio (por ejemplo Adogen 464 disponible en Evonik Industries); y sales de N-metil-N,N-dioctiloctano-1 amonio tales como el cloruro (por ejemplo Aliquat 336 disponible en BASF).

[0103] En un octavo aspecto, se da a conocer un aparato para desulfurar un material de hidrocarburos líquido que contiene compuestos de azufre de acuerdo con el proceso descrito en el tercer aspecto, comprendiendo el aparato:

a) uno o más reactores de oxidación para oxidar el material de hidrocarburos líquido que contiene azufre con el oxidante u oxidantes primarios para formar el material de hidrocarburos oxidado primario;
b) uno o mezcladores para mezclar el material de hidrocarburos oxidado primario con un disolvente de extracción con el fin de extraer por lo menos una parte de las sulfonas/sulfóxidos en el extractante y proporcionar un extractante que contiene sulfonas/sulfóxidos y una solución de hidrocarburos baja en azufre;
c) uno o más separadores, tales como uno o más coalescedores, para separar el extractante que contiene sulfonas/sulfóxidos de la solución de hidrocarburos baja en azufre, y
d) uno o más adsorbentes para pulir la solución de hidrocarburos baja en azufre con el fin de proporcionar una solución de hidrocarburos con contenido ultrabajo en azufre.

[0104] En una realización, el aparato es como se representa en la Figura 4-6. En otra realización, el aparato es según se describe en la Figura 2. Todavía en otra realización, el aparato es según se describe en la Figura 3.

Definiciones

[0105] Por compuesto de azufre, se entenderá que el compuesto contiene un grupo -S-, -S-S-, Metal=S, C=S ó -SH.

[0106] Por compuesto de sulfóxido, se entenderá que el compuesto contiene un grupo -S(=O)-.

[0107] Por compuesto de sulfona, se entenderá que el compuesto contiene un - $S(=O)_2$.

[0108] Por "material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre" se entenderá que significa material compuesto por hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos que contienen compuestos de azufre que se someterá al proceso

dado a conocer en la presente para reducir el contenido de azufre. En lo sucesivo en la presente, también se le puede hacer referencia como "materia prima de hidrocarburos", "materia prima" o "corriente de alimentación", etcétera.

[0109] Se entenderá que "hidrocarburo bajo en azufre", según se hace referencia al mismo en el paso c) en los aspectos primero y segundo y realizaciones preferidas del tercer aspecto descritos en la presente, significa que la proporción de compuestos de azufre en el material de hidrocarburos es menor que la proporción de compuestos de azufre en el "material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre" tal como existía antes del paso a), que es antes del contacto con los oxidantes primarios y/o secundarios. En una realización preferida, se produce una corriente de "hidrocarburos ultrabaja en azufre" o "ULSD" a partir de la corriente de hidrocarburos baja en azufre. Se entenderá que los ULSD tienen un contenido de azufre más bajo que el "hidrocarburo bajo en azufre".

[0110] La "corriente de hidrocarburos baja en azufre" puede contener compuestos de sulfóxido y/o sulfona en cantidades variables en función del grado de su eliminación después de la extracción acuosa.

[0111] La expresión "corriente de sulfóxido y/o sulfona" según se hace referencia a la misma en el paso c) en los aspectos primero y segundo y realizaciones preferidas del tercer aspecto descritos en la presente, se entenderá que significa cualquier cantidad de sulfóxido y/o sulfonas obtenida después de la extracción acuosa del material de hidrocarburos oxidado. Se apreciará que la "corriente" obtenida a partir de una primera extracción de un material de hidrocarburos oxidado puede contener más sulfóxido y/o sulfona que vapores posteriores obtenidos después de múltiples extracciones del mismo material de hidrocarburos oxidado.

[0112] Por "hidrocarburo aromático bajo en azufre", según se le hace referencia en el paso d) en los aspectos primero y segundo y realizaciones preferidas del tercer aspecto de la invención, se entenderá que significa que la proporción de compuestos de azufre en el material de hidrocarburos aromático es menor que la proporción de compuestos de azufre en el "material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre" tal como existía antes del paso a), que es antes del contacto con los oxidantes primarios y/o secundarios. En lo sucesivo en la presente, también se le puede hacer referencia como "aromático bajo en azufre" o, en una realización preferida, "hidrocarburo aromático con contenido de azufre ultrabajo" o "Aromáticos ULS" en donde el nivel de azufre es inferior al del "aromático bajo en azufre".

[0113] Aromáticos ULS se refiere típicamente a un nivel de PAH (aromáticos polinucleares) de <5% en volumen en Japón, Australia y la mayor parte de Europa, con la excepción de Suecia, que tiene un límite máximo de <3%. En los Estados Unidos, particularmente en California, la concentración de aromáticos totales es del 10% en volumen, mientras que en la mayoría de los estados de EE.UU. el límite es sustancialmente mayor.

Breve descripción de los dibujos

[0114]

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo elemental de una realización preferida del proceso dado a conocer en este documento.
La Figura 2 muestra un esquema general para el proceso dado a conocer en la presente de acuerdo con una realización preferida del segundo aspecto usando un oxidante primario.
La Figura 3 muestra un esquema general para el proceso dado a conocer en la presente de acuerdo con una realización preferida del primer o segundo aspecto usando un oxidante primario y secundario.
La Figura 4 muestra un esquema general correspondiente a la etapa de preparación de alimentación para el proceso dado a conocer en la presente de acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención.
La Figura 5 muestra un esquema general correspondiente a la etapa de oxidación para el proceso dado a conocer en la presente de acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención.
La Figura 6 muestra un esquema general correspondiente a la etapa de separación y adsorción para el proceso dado a conocer en la presente de acuerdo con una realización preferida del tercer aspecto de la invención.

Clave para las Figuras 4-6

[0115]

PIT - Transmisor Indicador de Presión.
FIT - Transmisor Indicador de Flujo
TIT - Transmisor Indicador de Temperatura
LIT - Transmisor Indicador de Nivel
DPIT - Transmisor Indicador de Presión Diferencial
AIT - Transmisor Indicador de análisis (Analizador de Azufre)
VFD - Variador de Frecuencia
M – Motorizado
Gasóleo HS – gasóleo que contiene Azufre

PTC - Catalizador de transferencia de fase
PTA - Ácido fosfotúngstico
ACN – Acetonitrilo

Descripción detallada de realizaciones

[0116] En una realización, el proceso dado a conocer en el presente documento usa una filosofía de oxidación combinada con un proceso adicional que transforma los sulfóxidos y/o sulfonas en hidrocarburos aromáticos exentos de azufre que pueden permanecer en la corriente de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre si aromáticos exentos de azufre pueden mezclarse en la corriente de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre y no infringen las especificaciones máximas de los aromáticos, permitiendo así que el hidrocarburo aromático se mezcle con la corriente de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre. No obstante, si se alcanzan los límites de los aromáticos, los aromáticos con contenido ultrabajo de azufre separados se pueden comercializar como una valiosa corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre.

[0117] Esto hace posible la producción de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre, tales como gasóleo (ULSD) que contiene hidrocarburos aromáticos, u opcionalmente una corriente de ULSD aparte además de una corriente de aromáticos con contenido ultrabajo de azufre. Por consiguiente, en una realización, el proceso dado a conocer en el presente documento es capaz de proporcionar una corriente colateral utilizable que contiene, además de hidrocarburos aromáticos exentos de azufre, una corriente aparte de sales y/o ácido sulfúrico acuosos, con lo cual no se pierden componentes de HC (hidrocarburos) o la pérdida es mínima.

[0118] Se apreciará que si el hidrocarburo aromático separado se vuelve a mezclar con la corriente de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre (ULSD), no se experimenta pérdida de hidrocarburos, aunque los ULSD contendrán aromáticos, algunos de los cuales pueden ser no deseables y de hecho pueden requerir su eliminación para cumplir con especificaciones futuras e incluso actuales que impongan el contenido de aromáticos totales máximos y/o de poliaromáticos máximos de los ULSD.

[0119] De acuerdo con una realización del proceso dado a conocer en el presente documento, el sulfóxido y/o las sulfonas pueden extraerse de la corriente de hidrocarburos oxidados utilizando técnicas de extracción de sulfóxidos/sulfonas con lo cual se produce una corriente de ULSD baja en aromáticos además de una corriente de sulfóxido/sulfona. Dichas técnicas de extracción de sulfóxidos/sulfonas incluyen, aunque sin carácter limitativo, extracción "líquido/líquido" usando disolventes polares, "destilación" o "adsorción" usando técnicas de intercambio iónico o una combinación de técnicas. Dichas técnicas son bien conocidas y entendidas para aquellos versados en la materia.

[0120] La corriente de sulfóxido/sulfona extraída puede tratarse para producir solamente hidrocarburos aromáticos bajos en azufre y sales o ácido sulfúrico acuosos. Esta realización no expone la corriente completa de hidrocarburos oxidados al proceso de conversión de sulfona/sulfóxido, solamente la corriente de sulfona/sulfóxido extraída. La corriente aromática baja en azufre puede usarse como materia prima de alto valor en la industria petroquímica. Si las especificaciones lo permiten, esta corriente aromática exenta de azufre se puede volver a mezclar en la corriente de ULSD. Las sales se pueden usar como una propuesta de valor añadido, prácticamente de la misma manera que el azufre elemental producido por la desulfuración de hidrocarburos ligeros usando la combinación bien conocida y aceptada de procesos de HDS y Claus.

[0121] A continuación se proporciona una visión general sinóptica de una realización del proceso dado a conocer en este documento. Las etapas que se describen están en orden funcional. Varias realizaciones de este proceso básico se describen de forma más detallada posteriormente. El proceso de acuerdo con una realización comprende las siguientes etapas en cascada:

1) Oxidación de primera etapa de material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre ricos en electrones usando N-cloroimida, Agua Oxidante Electrolizada, peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado (según se ha descrito en la presente anteriormente) o Ácido Hipobromoso como oxidante primario u oxidante de primera etapa.
2) Lavar con agua hidrocarburo oxidado seguido por separación de fases orgánica/acuosa y extracción de compuestos de azufre oxidados polares usando disolvente de extracción líquido polar en un proceso de extracción líquido/líquido o adsorción de intercambio iónico.
3) Oxidación de segunda etapa utilizando oxidantes de mayor fuerza de oxidación, ya sea Hidroxilo Radical, Ferrato Líquido (Hierro VI) o Ácido Hipofluoroso/Acetonitrilo como oxidante secundario. De acuerdo con el segundo aspecto dado a conocer en el presente documento, este segundo paso de oxidación puede no ser necesario y depende de la masa y la especie de azufre en la materia prima (material de hidrocarburos).
4) Lavar hidrocarburo oxidado con agua seguido por separación de fases orgánica/acuosa y extracción de compuestos de azufre oxidados polares usando disolvente de extracción líquido polar en un proceso de extracción líquido/líquido o intercambio iónico.
5) Separar material de hidrocarburos oxidado (que contiene sulfóxidos/sulfonas) de dicho disolvente de extracción líquido polar usando destilación *flash* al vacío o técnicas equivalentes, tales como centrifugación intensa para lograr

dicha separación. Esta separación se usa típicamente cuando se utiliza la extracción con disolvente, aunque cuando se usa adsorción de intercambio iónico, la recuperación de compuestos extraídos y la regeneración de medios se logran mediante procesos conocidos y aceptados por aquellos versados en la materia.

6) Oxidación terciaria de los compuestos de azufre separados del material de hidrocarburos oxidado (que contienen sulfóxidos y/o sulfonas) para formar dos fases como consecuencia de dicha oxidación. Dicha oxidación puede lograrse mediante una oxidación adicional de sulfóxidos/sulfonas a sulfitos$^-$ usando un oxidante terciario seleccionado de hidróxido de sodio o radicales hidroxilo para producir sulfito de sodio (Na_2SO_3), agua y compuestos aromáticos exentos de azufre cuando se usa hidróxido de sodio como oxidante terciario. Cuando se usan radicales hidroxilo para dicho oxidante terciario, el sulfóxido/sulfona se oxida al sulfito$^-$ y se hidrata para producir ácido sulfúrico (H_2SO_4) y compuestos aromáticos exentos de azufre. La separación de sulfuros y compuestos de hidrocarburos perdidos de otra manera (aromáticos/alifáticos) proporciona un sistema para permitir o bien la adición de compuestos aromáticos exentos de azufre de vuelta a la corriente de Hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre o bien, opcionalmente, la provisión de compuestos de hidrocarburos aromáticos exentos de azufre para su uso en la industria, lo cual posibilita un valor añadido al propietario de dicho hidrocarburo desulfurado.

Oxidación y oxidantes

Oxidación de compuestos de azufre usando oxidantes primarios (Etapa 1) y secundarios (Etapa 2)

[0122] El proceso dado a conocer en la presente para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, incluye la oxidación de compuestos que contienen azufre usando uno o más oxidantes activos, que son el primer y/o segundo oxidantes.

[0123] Realizaciones del proceso dado a conocer en el presente documento admiten un espectro de compuestos de azufre de la corriente de alimentación que van desde disulfuros, y mercaptanos, hasta los compuestos de organosulfuros más exigentes, tales como compuestos que contienen azufre heterocíclicos que son tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (MDBT), 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (DMDBT) y metildibenzotiofeno. En una realización, se puede tratar una gama diversa de materias primas que comprenden un contenido de azufre total que varía hasta >20.000 ppm.

[0124] De acuerdo con la exposición de la presente, el oxidante primario típicamente oxidará los compuestos de azufre ricos en electrones, así como sulfuros, disulfuros y mercaptanos que típicamente pueden permitir la oxidación de más del 50% del azufre total de la corriente de alimentación. Por consiguiente, considerar la variación de masa y especies de los compuestos que contienen azufre en la materia prima será beneficioso para determinar si se requiere el uso del oxidante primario y/o secundario. Este es un atributo importante del proceso dado a conocer en la presente, que conduce a una mayor flexibilidad de la capacidad de desulfuración del proceso.

[0125] Según el primer aspecto, el oxidante primario tiene un potencial de oxidación-reducción de hasta 1550 mV y el oxidante secundario tiene un ORP de >1,55.

[0126] De acuerdo con el segundo aspecto, el proceso permite flexibilidad en la oxidación con respecto a qué oxidante se usa en relación con si se utiliza un oxidante primario y/o secundario.

[0127] En una realización del primer y tercer aspecto y de acuerdo con el segundo aspecto, el oxidante primario incluye por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

a) N-cloroimida,
b) ácido hipobromoso,
c) agua oxidante electrolizada
e) peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado

y el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en:

f) ferrato (Hierro VI),
g) ácido hipofluoroso,
h) dióxido de cloro,
i) radicales hidroxilo.

[0128] En otra realización del primer y tercer aspecto y el segundo aspecto del proceso dado a conocer en la presente, el oxidante primario se utiliza típicamente para oxidar los compuestos de azufre de mayor densidad de electrones (compuestos de azufre ricos en electrones), tales como DMDBT y DBT, los cuales son muy susceptibles de intercambiar o ceder electrones que son fácilmente absorbidos por oxígeno que sustituye posteriormente el átomo de azufre de las moléculas de los hidrocarburos. Esto produce moléculas de azufre oxidadas en una reacción de dos etapas; la primera reacción es azufre oxidado a sulfóxido seguido por la segunda reacción; siendo esta última sulfóxido oxidado a sulfona.

[0129] En ciertas realizaciones, la elección de oxidantes vendrá dictaminada por factores tales como el contenido total de azufre y la distribución y cantidades de los diversos compuestos de azufre en la corriente de alimentación y la demografía de la ubicación. La ubicación física de la planta tiene un efecto considerable sobre los costes de transporte en el caso de oxidantes que no se generan in situ y que tienen que transportarse a una ubicación remota, por ejemplo. Estos factores tienen un impacto sobre los gastos operativos.

[0130] Si el contenido de azufre es >1000 ppm de los cuales hay un alto porcentaje de benzotiofenos, es improbable que el oxidante primario por sí solo oxide cuantificablemente dichos compuestos de azufre. No obstante, los procesos dados a conocer en este documento proporcionan flexibilidad para tratar una amplia gama de masas y especies de azufre.

[0131] El oxidante secundario se usa para oxidar compuestos residuales de azufre que son relativamente pobres en electrones y, por lo tanto, requieren un oxidante más fuerte o que tienen mayor electronegatividad con lo cual son más capaces de oxidar dichos compuestos de azufre recalcitrantes.

[0132] Algunas corrientes de alimentación tienen componentes de azufre más difíciles de oxidar, más que los compuestos de azufre ricos en electrones mencionados anteriormente. Para oxidar más compuestos de azufre deficientes en electrones (baja densidad de electrones) que puedan estar presentes en el material de hidrocarburos, se requieren oxidantes más fuertes, representados por los oxidantes secundarios. Se define como difícil la densidad electrónica comparativa en el átomo de azufre, mientras que la densidad electrónica disminuye en el siguiente orden; DMDBT> DBT> BT.

[0133] Si la corriente de alimentación contiene un gran porcentaje de compuestos tiofénicos, se requerirá el oxidante secundario, tal como el radical hidroxilo o Ferrato Líquido (Hierro VI), además o en lugar del oxidante primario. El agua oxidante electrolizada puede ser una opción particularmente útil si los compuestos de azufre son más sulfuros, disulfuros, mercaptanos y especies de organosulfuros de alta densidad de electrones.

[0134] Los procesos dados a conocer en la presente también incorporan otras diversas opciones para el oxidante secundario. El oxidante de la segunda etapa también puede ser Ferrato Líquido (hierro VI) o ácido hipofluoroso estabilizado.

[0135] La consideración de la logística de cada planta y las diversas ubicaciones, incluidos los costes de transporte, dictaminan que si se usan hipoclorito de sodio o agua oxidante electrolizada como oxidantes primarios o secundarios, el hipoclorito de sodio o el agua oxidante electrolizada se generará in situ mediante tecnología de electrólisis de una solución de salmuera conocida para aquellos versados en la materia. En una realización preferida, la concentración de Cloro Libre Disponible (FAC) varía de aproximadamente el 1% al 14%. La generación de oxidante *in situ* puede ser ventajosa ya que permite una producción continua de oxidante de N-cloroimida, que es la combinación de hipoclorito de sodio/agua y ácido cianúrico. Esta combinación produce un medio de oxidación relativamente eficiente capaz de oxidar tioles y la mayoría de compuestos de disulfuro que se encuentran comúnmente en corrientes de hidrocarburos tales como el destilado medio, el fueloil y las fracciones ligeras. Todavía en otra realización, los procesos dados a conocer en el presente documento abarcan el uso de un oxidante de bromuro, que es ácido bromhídrico a una concentración de hasta el 60%, más típicamente el 48%. El ácido bromhídrico en este oxidante se electroliza lo cual, como consecuencia, convierte el ion bromuro en bromo que, cuando reacciona con agua, produce el oxidante activo, ácido hipobromoso.

Peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado

[0136] Tal como se ha indicado anteriormente, el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado puede ser peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, incluidos catalizadores seleccionados del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo, metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de velocidad de degradación (o catalizador de descomposición); y cocatalizado por un Catalizador de Transferencia de Fase (PTC).

[0137] En una realización, los catalizadores de control de la velocidad de degradación (o catalizador de descomposición) incluyen, aunque sin carácter limitativo, ácido fosfotúngstico (PTA). El ácido fosfotúngstico puede formarse a partir de tungstato de sodio dihidratado ($Na_2WO_4.2H_2O$) y ácido fosfórico.

[0138] En otra realización, el catalizador es un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" producido por Hydrogen Link, Inc.

[0139] Los PTC's típicos son conocidos para aquellos versados en la materia y pueden usarse como cocatalizador en el proceso dado a conocer en la presente. El PTC puede seleccionarse del grupo que incluye, aunque sin carácter limitativo: sales de amonio cuaternario que incluyen, aunque sin carácter limitativo, hidrogenosulfatos de amonio cuaternario, tales como tri-C8-10-alquilmetilo, hidrogenosulfatos (por ejemplo Ultra C, n.º CAS 355009-64-2) y cloruro de metiltrialquil(C_8-C_{10})amonio (por ejemplo Adogen® 464 disponible en Evonik Industries) y sales de N-metil-N,N-

dioctiloctano-1-amonio, tales como el cloruro (por ejemplo Aliquat® 336 disponible en BASF); o PTC's equivalentes conocidos para aquellos versados en la materia.

[0140] Se puede preparar Ultra C (C_8H_{17}-$C_{10}H_{21})_3NCH_3^+HSO_4^-$, (n.º CAS 355009-64-2) modificando un compuesto Adogen® basado en cloro (por ejemplo, 464) y sustituyendo el Cl con HSO_4. Esto se puede lograr de acuerdo con técnicas conocidas. Los inventores han descubierto que este PTC modificado proporciona un aumento notable en la eficacia del PTC en la reacción de oxidación de azufre en comparación con el uso de PTC's basados en cloro, tales como Adogen® y Aliquat®.

[0141] En una realización preferida, el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado en el que el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende un Hidrogenosulfato de Amonio Cuaternario.

[0142] Los presentes inventores han descubierto que cuando se usa peróxido de hidrógeno como oxidante primario, entonces se requiere un catalizador y un cocatalizador para garantizar la oxidación cuantitativa de todos los compuestos de azufre. En una realización, se usa PTC como cocatalizador cuando el proceso dado a conocer en la presente usa peróxido de hidrógeno catalizado como oxidante. En otra realización, el ácido fosfotúngstico (PTA) es el catalizador. En otra realización, un catalizador heterogéneo, tal como "Oxy-catalyst" producido por Hydrogen Link, Inc es el catalizador.

[0143] En relación con la preparación de PTA para su uso en el proceso dado a conocer en la presente, los presentes inventores también han descubierto que el cambio de la relación entre el tungstato de sodio deshidratado y el ácido fosfórico afecta a la oxidación de los compuestos que contienen azufre. Específicamente, se ha observado que pequeños aumentos del ácido fosfórico ayudan a una oxidación cualitativa del azufre. Sin imponer límites teóricos, los inventores creen que esto se debe a los protones adicionales lo cual es de ayuda en el proceso de intercambio de electrones (oxidación).

[0144] Los inventores han descubierto que sin un cocatalizador, tal como el PTC, la cantidad de peróxido de hidrógeno debe incrementarse drásticamente hasta el punto de que su uso no es viable. Los inventores han descubierto que incluso el uso de aproximadamente 10-20 veces la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno y la repetición del ciclo de oxidación hasta 5 veces no oxidaba cuantitativamente los compuestos de azufre.

[0145] Sin imponer límites teóricos, los inventores creen que sin los atributos de transferencia de oxígeno que alcanza un PTC de hidrogenosulfato de amonio cuaternario, por ejemplo, Ultra C, la reacción no es tan eficiente en la medida en que la migración de oxígeno entre la fase orgánica y acuosa queda limitada cinéticamente sin usar un PTC, lo cual da como resultado un uso excesivo de peróxido de hidrógeno y un tiempo de reacción excesivamente largo. El PTC de hidrogenosulfato de amonio cuaternario, por ejemplo Ultra C, proporciona una transferencia de masa de oxígeno eficiente en la interfase de la capa acuosa y orgánica.

N-cloroimida

[0146] La N-cloroimida se puede producir haciendo reaccionar hipoclorito de sodio mezclado con agua y estabilizado con una imida, tal como ácido cianúrico, succinimida, acetamida y piperidina. En una realización, la imida usada es ácido cianúrico. El hipoclorito de sodio puede estar en un intervalo de concentración de aproximadamente un 3% a un 17,5% en peso, o de aproximadamente un 3% a un 12% en peso, o de aproximadamente un 5% a un 10% en peso.

[0147] La preparación de este oxidante se basa en la premisa de que el hipoclorito de sodio reacciona con imidas tales como ácido cianúrico, succinimidas y acetamida, para producir N-cloroimida. Dicho oxidante usa ácido cianúrico en calidad de imida en esta exposición, aunque cualquier imida es adecuada para la N-cloroimida. Se propone la siguiente acción oxidante en esta exposición:

- Hipoclorito de sodio reacciona con la imida seleccionada en la fase acuosa para producir N-cloromida, que se transfiere a la fase orgánica.
- N-cloroimida oxida los compuestos de azufre para producir sulfóxidos y sulfonas.

[0148] La N-cloroimida se prepara utilizando la siguiente receta:

Hipoclorito de Sodio a una concentración del 12,5% = 0,1553 moles
Ácido Cianúrico = 0,0052 moles.

[0149] El oxidante anterior se usó para oxidar azufre en una muestra de gasóleo de 3,8 litros (1 galón) que contenía 500 ppm de azufre. También se observa que los componentes de la receta pueden diferir de los indicados anteriormente y seguir produciendo un oxidante funcional y, por lo tanto, la exposición que hace uso de esta receta no se limita a la receta mencionada.

Ácido hipobromoso

[0150] De acuerdo con la presente exposición, puede generarse ácido hipobromoso por cualquiera de dos métodos: i) Electrólisis de ácido bromhídrico produciendo así bromo al que se adiciona agua para producir ácido hipobromoso; o ii) haciendo reaccionar ácido bromhídrico con agua e hipoclorito de sodio.

i) Electrólisis de ácido bromhídrico

[0151] La producción de ácido hipobromoso se puede lograr mediante electrólisis de bromuro de hidrógeno en agua. Se sabe que la electrólisis de bromuro de hidrógeno da como resultado la transformación de los iones bromuro en bromo, lo cual, en presencia de agua, produce ácido hipobromoso. Esta técnica es el método preferido de producción de dicho ácido hipobromoso de acuerdo con el proceso dado a conocer en la presente. Este método de producción proporciona la capacidad de minimizar el consumo de ácido bromhídrico, ya que el ion bromuro que se produce como resultado de la oxidación del azufre, se electroliza continuamente mediante el uso de un equipo de electrólisis estándar, formando de este modo bromo. Dicha técnica de fabricación que utiliza electrólisis es bien conocida para aquellos versados en la materia.

[0152] En una realización preferida, se prepara ácido bromhídrico electrolizado haciendo pasar ácido bromhídrico a una concentración del 48% a través de una Célula de bromación, con lo que la acción de electrólisis transforma los iones bromuro en Bromo. Dichas células están ampliamente disponibles y son conocidas para aquellos versados en la materia. El bromo producido en el ánodo de dicha célula se hace reaccionar con agua hasta el punto de saturación. El oxidante producido es ácido hipobromoso. Como resultado de la oxidación de compuestos de azufre, el ácido hipobromoso se reduce a iones bromuro que posteriormente se electrolizan cuando se reinicia el ciclo para producir ácido hipobromoso. Este proceso se describe en este caso como la producción *in situ* de ácido hipobromoso.

[0153] Por consiguiente, en una realización, se prepara *in situ* ácido hipobromoso por electrólisis de bromuro de hidrógeno en agua, en donde la regeneración de bromo mediante electrólisis permite el reciclaje del oxidante primario. En esta realización, se regenera bromo después de la oxidación del compuesto de hidrocarburos que contiene azufre y la reducción del ácido hipobromoso a iones bromuro que a continuación quedan disponibles para una electrólisis adicional con el fin de formar bromo y para su reciclaje en el proceso.

ii) Ácido bromhídrico con agua e hipoclorito de sodio

[0154] Esta estrategia alternativa utilizada para generar ácido hipobromoso es menos preferida ya que se sacrifican los componentes químicos en el oxidante. El componente químico principal es hipoclorito de sodio en el intervalo de aproximadamente el 5% al 12,5% de concentración mezclado en una solución de ácido bromhídrico a aproximadamente el 48% de concentración y agua y se mezcla hasta lograr una solución amarilla pálida y un pH de 7 que indica que casi el 95% - 100% de la solución es ácido hipobromoso. Esta metodología sigue siendo una técnica opcional en el proceso dado a conocer en la presente para producir ácido hipobromoso, aunque la falta de capacidad para regenerar el oxidante (hipoclorito de sodio) presenta una penalización sobre los costes operativos. En esta metodología, la oxidación del ion bromuro se lleva a cabo usando hipoclorito de sodio en lugar de utilizar la electrólisis para lograr la producción de ácido hipobromoso.

[0155] En la preparación de ácido hipobromoso pueden usarse la receta y el procedimiento siguientes de acuerdo con una realización de la invención:

- Ácido bromhídrico a una concentración del 48% = 52,37 gramos Agua = 7,132 mls
- Hipoclorito de sodio a una concentración del 12,5% = 246,16 gramos.

[0156] La receta de solución hipobromosa puede usarse para oxidar azufre en una muestra de gasóleo de 3,8 litros (1 galón) que contiene 500 ppm de azufre. Se prepara adicionando dicha cantidad de agua a un vaso de precipitados que contiene dicha cantidad de ácido bromhídrico mientras se agita continuamente durante hasta 2 minutos. A esta solución se adiciona dicha cantidad de hipoclorito de sodio, aunque esta cantidad puede variar en función del color y el pH de la solución resultante. El color óptimo es un amarillo pálido y un pH óptimo está entre 6,8 y 7. Después de la preparación de esta solución oxidante, la misma debe usarse antes de 5 minutos o menos, preferentemente antes de 3 minutos desde su preparación. Cabe señalar también que los componentes de la receta pueden diferir de los indicados anteriormente y seguir produciendo un oxidante funcional y, por lo tanto, la exposición que hace uso de esta receta no se limita a la receta mencionada.

Radicales hidroxilo

[0157] Los radicales hidroxilo se eligen como oxidante secundario debido a su mayor fuerza de oxidación que se requiere para oxidar compuestos de azufre pobres en electrones.

[0158] Los radicales hidroxilo pueden generarse haciendo pasar aire humidificado, preferentemente saturado, a través de un soporte de UV que cataliza dióxido de titanio o un catalizador similar. Dichos generadores están disponibles en la actualidad y son conocidos por aquellos versados en la materia de las técnicas avanzadas de oxidación.

[0159] En una realización, se producen radicales hidroxilo por la acción de fotólisis de aire húmedo; dicha fotólisis se consigue preferentemente mediante la radiación de aire húmedo con luz UV con un espectro de emisión entre 185 y 254 a 385 nm junto con dióxido de titanio (TiO_2/UV).

[0160] Según una realización, se los radicales hidroxilo in situ usando un generador de hidroxilo.

[0161] En realizaciones preferidas, la generación de dichos radicales hidroxilo se realiza localmente y lo más cerca posible del punto de entrada del reactor de oxidación. Para mitigar el riesgo de disociación de radicales hidroxilo antes de la entrada al reactor de oxidación, la opción alternativa es generar dichos radicales hidroxilo dentro del reactor. En una realización, los radicales hidroxilo pueden generarse por métodos conocidos por aquellos versados en la materia de las técnicas avanzadas de los procesos de oxidación. Esto se puede lograr usando luz visible con una longitud de onda de aproximadamente 400 nm a 700 nm y adicionando catalizador de luz visible al hidrocarburo de tal manera que la energía de la luz active dicho catalizador produciendo de este modo dichos radicales hidroxilo como oxidante. Los catalizadores de luz visible pueden ser necesarios debido a que la energía fotónica suministrada por la luz UV es absorbida por cualquier aromático del hidrocarburo líquido. Esto se produce en el espectro de luz UV a longitudes de onda de hasta 380 nm, y la parte restante de luz UV hasta 400 nm proporcionará energía de activación ineficiente e insuficiente para su uso en dicha aplicación.

[0162] En una realización, el método de generación es a través de la conversión catalítica con UV/TiO_2 de aire que contiene humedad (aire húmedo). Se prefiere que la humedad relativa esté en el intervalo de aproximadamente el 30% al 90%, más preferentemente de aproximadamente el 40% al 80%, con la mayor preferencia de aproximadamente el 55% al 70%.

[0163] En una realización, los radicales hidroxilo se generan *in situ* haciendo reaccionar aire húmedo con dióxido de titanio (TiO_2) catalizado por luz UV con una longitud de onda en el intervalo de aproximadamente 185 nm - 385 nm, ó 254-385 nm, y en un generador de radicales hidroxilos, siendo conocida dicha técnica por aquellos versados en la materia de los procesos de oxidación avanzada. La cantidad de radical hidroxilo utilizada se basa preferentemente en entre 2,1 y 3 moles de radicales hidroxilo para oxidar 1 mol de azufre. Se observa que esta estequiometría varía empíricamente y, aunque no se desea imponer límites teóricos, se supone que la estequiometría variará de acuerdo con la cantidad de compuestos oxidables y el pH de la materia prima.

[0164] Tal como se ha indicado anteriormente, la generación de hidroxilo también se puede lograr mediante otras técnicas reconocidas por aquellos versados en la materia de los procesos de oxidación avanzada (AOP), tales como catalizar peróxido de hidrógeno con compuestos de Fe++ o radiación UV de ozono o haciendo reaccionar peróxido de hidrógeno con ozono, tales como aquellos métodos que se enumeran a continuación:

O_3/H_2O_2/UV
O_3/UV
H_2O_2/UV
H_2O_2/O_3

[0165] En una realización preferida, los hidroxilos se producen usando una cámara de UV privativa en la que deflectores de aire recubiertos con Ti/O_2 se expusieron a dicha luz UV a través de la cual se hizo pasar aire ambiente con aproximadamente un 70% de humedad a una velocidad de 56,6 l/min (2 SCFM). El cálculo del flujo se basó en que la conversión de humedad en el aire era aproximadamente del 70%, produciendo así suficientes radicales para oxidar aproximadamente 500 ppm de azufre en los hidrocarburos de la corriente de alimentación. Se usó una relación estequiométrica de aproximadamente 2 moles de oxidante con respecto a aproximadamente 1 mol de azufre como base de la cantidad de hidroxilos a usar para oxidar el azufre con una velocidad de alimentación de aproximadamente 3,8 litros/minuto (1 galón/minuto).

Agua oxidante electrolizada

[0166] En una realización preferida, el agua oxidante electrolizada se prepara en otro sitio y es suministrada por dos fabricantes, utilizando técnicas electrolíticas conocidas para aquellos versados en la materia. Las muestras de agua oxidante electrolizada utilizadas en ensayos de oxidación oscilaron de un ORP 700 a 1200 y un pH de 2,5 a 6,5. se llevaron a cabo ensayos utilizando una relación en volumen de hidrocarburo líquido 1:1 con respecto a agua oxidante electrolizada en 5,7 litros (1,5 galones) de hidrocarburo líquido. La reacción a temperatura ambiente se dejó avanzar durante 15 minutos.

Ácido hipofluoroso estabilizado

[0167] El oxidante secundario puede ser ácido hipofluoroso estabilizado en un disolvente polar tal como acetonitrilo. El ácido hipofluoroso estabilizado en acetonitrilo es el compuesto electronegativo más fuerte en el que se mezcla una combinación de flúor y nitrógeno. Preferentemente, la concentración de flúor mezclado con nitrógeno no supera el 20% en peso, preferentemente del 15% al 20% más preferentemente del 10% al 15% en peso, siendo el resto nitrógeno. En una realización, la relación de flúor a nitrógeno puede variar entre una mezcla de un 10% de flúor en un 90% de nitrógeno y un 20% de flúor y un 80% de nitrógeno. Esta mezcla gaseosa se adiciona a acetonitrilo lo cual estabiliza el oxidante. Más específicamente, el oxidante se prepara burbujeando la mezcla gaseosa con concentración reducida de flúor que comprende flúor y nitrógeno en acetonitrilo líquido para formar oxidante electrofílico de $HOF.CH_3CN$.

[0168] Se describe ácido hipofluoroso mezclado y estabilizado en acetonitrilo en los escritos de su pionero Shlomo Rozen. Rozen et al descubrieron que este ácido hipofluoroso estabilizado en una solución de Acetonitrilo, produciendo así una solución estable de $HOF.CH_3CN$, presenta una capacidad óptima para oxidar numerosos compuestos donde el Acetonitrilo actuaba como agente de transferencia de oxígeno. El poder oxidante de esta solución no es flúor disuelto y no es la fuente de flúor electrofílico, sino que es en realidad la fuente de un átomo de oxígeno electrofílico. Por lo tanto, se sabe que el oxidante es un complejo entre el muy inestable ácido hipofluoroso HOF y, por lo tanto, no muy útil, y acetonitrilo acuoso. El complejo comprende HOF mezclado con 1 equivalente molar de acetonitrilo. El complejo disolvente de acetonitrilo que produce el oxidante mencionado anteriormente, contiene agua con un contenido mínimo en acetonitrilo del 10%.

[0169] De acuerdo con la presente exposición, se prepara preferentemente ácido hipofluoroso de acuerdo con la siguiente receta: para 3,8 litros (1 galón) de gasóleo que contenía 500 ppm de azufre, se usó la siguiente receta Flúor al 20% en Nitrógeno = 0,000228 moles (0,00865 gramos) Acetonitrilo al 90% y agua al 10% = 1 equivalente molar de HOF.

[0170] Hay disponibles fácilmente mezclas de flúor/nitrógeno en proveedores comerciales, tales como Air Products y Linde, aunque la metodología preferida para la producción de ácido hipofluoroso es el uso de generadores de flúor in situ como los fabricados y suministrados por compañías tales como Linde.

Ferrato Líquido (Hierro VI)

[0171] El oxidante secundario ferrato líquido (Hierro VI) puede usarse solo o junto con dióxido de cloro, preferentemente en fase gaseosa y a una concentración de hasta el 10% en aire o nitrógeno. En una realización preferida, se genera ferrato líquido (hierro VI) in situ usando un proceso privativo. El generador de ferrato líquido se usa de la misma manera que otros oxidantes líquidos y con las mismas condiciones de reacción y condiciones estequiométricas cambiadas; es decir la estequiometría de oxidación varía para dar acomodo a la capacidad oxidante del Fe IV de 2200 mV donde ferrato se hace reaccionar en un reactor de oxidación con una relación de aproximadamente 0,67 moles de ferrato por 1 mol de azufre durante un tiempo de menos de aproximadamente 5 minutos a una temperatura de hasta aproximadamente 25ºC a un pH en el intervalo de aproximadamente 7 a 8. Las condiciones de presión no varían con respecto a las de oxidantes secundarios opcionales.

Dióxido de cloro gaseoso

[0172] El oxidante secundario puede ser dióxido de cloro preferentemente como gas diluido a una concentración <10% en aire o nitrógeno. En una realización, el dióxido de cloro gaseoso se produce in situ usando generadores de dióxido de cloro conocidos por aquellos versados en la materia. El dióxido de cloro se considera un oxidante relativamente fuerte debido a sus 5 electrones disponibles que forman la base de la oxidación provocada por la transferencia de electrones y la posterior sustitución de oxígeno sobre las moléculas de azufre. En una realización, la estequiometría de dióxido de cloro utilizada es la siguiente:
Para la oxidación de una muestra de gasóleo de 3,8 litros (1 galón) que contiene 500 ppm de azufre; Dióxido de cloro = 0,0129 mol.

Descripción detallada de una realización específica

[0173] En una realización del proceso dado a conocer en la presente para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos líquido que contiene compuestos de azufre, el proceso comprende:

- Al menos un paso de oxidación inicialmente, de manera opcional seguida por una segunda etapa de oxidación que comprende un mezclado rápido del material de hidrocarburos con un oxidante primario y opcionalmente secundario según se ha descrito anteriormente en este documento, en por lo menos una cantidad estequiométrica durante un tiempo y en condiciones suficientes para convertir compuestos de azufre en un sulfóxido y/o una sulfona y de este modo producir hidrocarburo que contiene azufre oxidado;
- por lo menos un paso de extracción preferentemente usando un flujo a través de un filtro magnético con un campo magnético de por lo menos 11.000 Gauss, después de dichos pasos de oxidación. Dicha filtración magnética atrae

sulfóxidos/sulfonas polares, extrayendo de este modo sustancialmente compuestos polares de la corriente de hidrocarburos. Un paso de pulido adicional después de dicha filtración magnética que comprende hacer entrar en contacto cualquier hidrocarburo que contiene azufre oxidado, restante, con un Líquido Iónico (IL) o disolvente de extracción polar acuoso tal como acetonitrilo o γ-butirolactona (GBL) o haciendo entrar en contacto dichos compuestos de azufre oxidados a través de columnas de adsorción cargadas con medios de intercambio iónico, MOF (Estructuras Orgánico Metálicas) tales como Basolite® ($C_{18}H_6Cu_3O_{12}$-Cobre Benceno-1,3,5-Tricarboxilato), grupo de adsorbentes del tipo Adsorbente de Purificación de Óxido Metálico Selexsorb®, CuC_{12}MIL-47 MOF, zeolita, quitosano de impresión molecular, Tierra de Fuller, Elko o carbón activado. Dicho contacto se requiere durante un tiempo y bajo condiciones suficientes para permitir que por lo menos cualquier parte remanente del azufre oxidado se extraiga en el IL o disolvente de extracción acuoso o se adsorba con material de intercambio iónico o medios de adsorción según se describe. Dicho contacto o bien con disolvente de extracción o bien con adsorción extraerá compuestos polares remanentes para aportar IL cargado o disolvente de extracción acuoso cargado o columnas de intercambio iónico/adsorción, e hidrocarburos de contenido reducido de azufre;

- separar el IL o el disolvente de extracción acuoso cargado con γ-butirolactona, acetonitrilo o los medios de intercambio iónico adsorbidos del hidrocarburo de contenido reducido de azufre para aportar hidrocarburo de contenido reducido de azufre.
  Es posible que cuando se use IL como disolvente de extracción líquido polar opcional y el IL cargado se separe del hidrocarburo de contenido reducido de azufre, pueden seguir quedando restos de IL en el hidrocarburo de contenido reducido de azufre lo cual puede resultar no deseable en algunos casos. Esto solamente se refiere al uso de IL como disolvente de extracción polar, aunque la extracción y el pulido típicos de compuestos polares pueden ser medios de intercambio iónico/adsorción, mientras que las opciones de disolventes de extracción líquidos en la presente exposición incluyen acetonitrilo o γ-butirolactona.

[0174] Por consiguiente, una realización preferida del proceso dado a conocer en el presente documento puede comprender además:

- por lo menos un paso de lavado/pulido con agua que comprende hacer entrar en contacto el hidrocarburo de contenido reducido de azufre con agua durante un tiempo y en condiciones suficientes para permitir que cualquier solución de extracción restante en el hidrocarburo de contenido reducido de azufre sea absorbida por el agua; y
- separar el agua del hidrocarburo para aportar un hidrocarburo de contenido reducido de azufre.

[0175] El material de hidrocarburos puede ser un material de hidrocarburos líquido. Los ejemplos de materiales de hidrocarburos líquidos incluyen gasóleo, fueloil, materia prima de combustible de aviación para turbinas, condensado de gas natural, queroseno, naftaleno, gasóleo de vacío y fueloil.

[0176] La cantidad de oxidante puede situarse en una cantidad casi estequiométrica para la conversión de compuestos de azufre en sulfóxidos y/o sulfonas, siendo la cantidad teórica 2 moles de oxidante por mol de azufre. En una realización, se adicionan aproximadamente de dos a cuatro equivalentes molares de oxidante por equivalente molar de azufre. Un exceso mayor de oxidante es típicamente innecesario y no deseable económicamente. En esta realización, el proceso comprende dos pasos de oxidación. El primer paso de oxidación se usa para oxidar los compuestos de azufre ricos en electrones, mientras que el segundo paso de oxidación es necesario para oxidar compuestos de azufre carentes de electrones.

[0177] Después de dicho primer paso de oxidación, sigue el lavado con agua y la extracción de sulfóxido/sulfona según la siguiente descripción. La corriente de hidrocarburos sustancialmente exenta de azufre que ha sufrido la oxidación de primera etapa, el lavado con agua que no se requiere si se usan radicales hidroxilo para dicho proceso de oxidación, y la extracción, se expone a continuación a la etapa de oxidación de segunda etapa, a un lavado con agua y a extracción. Después de cada etapa de oxidación/lavado con agua y extracción, las fases acuosa y orgánica se separan usando coalescencia, membrana de OSN (nanofiltración de disolventes orgánicos) o técnicas de separación de fases similares conocidas para aquellos versados en la materia.

[0178] El proceso dado a conocer en el presente documento también puede comprender opcionalmente un paso de premezcla antes de la primera etapa de oxidación, en el que el material de hidrocarburos y el oxidante se alimentan a un mezclador estático antes de un mezclado rápido en los reactores de tipo Columna Agitada, Cavitación o Cizalladura Pelicular.

[0179] El mezclado rápido del material de hidrocarburos y el oxidante puede llevarse a cabo haciendo entrar en contacto las fases tanto orgánicas como acuosas/gaseosas en un reactor de Columna Agitada, de Cavitación o de Cizalladura Pelicular, con un tiempo de residencia de hasta 15 minutos. El mezclado rápido se logra con hasta cinco etapas de rotores dentro de la columna. Los principios de funcionamiento y el diseño de este tipo de mezcladores/reactores son bien conocidos para aquellos versados en la materia. Este mezclado hace que el oxidante reaccione debido al intercambio de electrones. Los compuestos de azufre ricos en electrones intercambian electrones con el oxidante provocando una sustitución de oxígeno en el azufre, con lo cual se oxida la molécula de azufre.

[0180] Aunque no está sujeta a limitaciones teóricas, la reacción de oxidación inicial aparente en la reacción de oxidación de la etapa uno es muy rápida y la etapa uno se produce cuando el oxígeno atómico se une a los compuestos de azufre debido a la liberación de un electrón de los compuestos de azufre hacia el oxidante de la primera etapa. Sin imponer límites teóricos, los inventores creen que el nivel de oxidación, más específicamente la transferencia de electrones, depende del estado electrónico relativo de los compuestos de azufre y de la fuerza relativa del oxidante.

[0181] El mezclado rápido de fases líquidas de hidrocarburos y oxidantes es proporcionada por reactores de PI (Intensificación de Procesos) tales como Reactores de Cizalladura Pelicular, de Contactor de Membrana, Ultrasónicos o de Cavitación o por Columna de Agitación Contracorriente/Cocorriente o Reactores equivalentes a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 20°C (68ºF) a 70ºC (158ºF) y una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350 kPa (50 PSI), que se puede lograr en los reactores del tipo mencionado, dando como resultado que la oxidación de los compuestos de azufre en el material de hidrocarburos discurra en ausencia de un facilitador de transferencia de oxidación (PTC - Catalizador de Transferencia de Fase) o un catalizador requerido cuando se usan algunos oxidantes de la técnica anterior. Se requieren catalizadores para controlar la velocidad de descomposición del oxidante, lo cual permite suficiente tiempo para lograr el contacto y la oxidación. Si bien el contacto másico entre el oxidante y la fase orgánica es necesario ninguno de los oxidantes utilizados en la oxidación de la primera etapa, requiere catalizadores adicionales, con la excepción de la combinación de peróxido de hidrógeno/ácido fosfotúngstico/Catalizador de Transferencia de Fase. Esta regla también se aplica al proceso de oxidación de segunda etapa que usa los oxidantes de segunda etapa incluidos en esta invención.

[0182] Se apreciará que la presión, la temperatura y la velocidad del eje del reactor suficientes para oxidar el azufre en los compuestos variarán con los compuestos de azufre presentes en la materia prima de hidrocarburos. Los compuestos de azufre pobres en electrones, refractarios, que pueden estar presentes en la materia prima incluyen, aunque sin carácter limitativo, tiofenos, benzotiofenos, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofeno y dibenzotiofenos alquilados impedidos estéricamente. El mezclado rápido en el reactor a temperaturas del orden de aproximadamente 20ºC (68ºF) - 70ºC (158ºF) y una presión en el intervalo de 140 kPa (20 PSI) - 350 kPa (50 PSI) es en general adecuado. Una velocidad del eje del reactor controlada por VFD (Variador de Frecuencia) de entre 300 y 2400 RPM también es adecuada a estas temperaturas y presiones.

[0183] El proceso dado a conocer en este documento incluye una o más extracciones con un Líquido Iónico (IL) o un disolvente de extracción alternativo. El disolvente de extracción puede ser salmuera o agua y es preferentemente agua. El nivel de pH del agua de extracción puede variar entre 6,5 y 7,5. El hidrocarburo que contiene azufre oxidado puede hacerse entrar en contacto con un IL u otros disolventes de extracción polares, tales como acetonitrilo o disolventes de extracción previamente identificados, o bien directamente después de la oxidación o bien, opcionalmente, después de un paso de extracción con agua. El hidrocarburo puede someterse a múltiples extracciones con IL o acetonitrilo y múltiples lavados con agua.

[0184] El paso de hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con el oxidante primario y/o secundario puede realizarse antes de contactar con el disolvente de extracción. No obstante, si el hidrocarburo de la materia prima tiene un alto contenido de olefina, el disolvente de extracción puede hacerse entrar en contacto con el hidrocarburo de la materia prima, antes de la etapa de oxidación. Esto es principalmente para reducir la cantidad de oxidante, lo cual se requiere debido al contenido de dieno, ya que dichos componentes tienden a captar el oxidante antes de que se oxide el azufre. Esto normalmente no es un problema cuando se trata gasóleo, ya sea de destilación directa o craqueado, pero en algunos hidrocarburos Transmix, esto podría constituir una posibilidad.

[0185] Cuando el material de hidrocarburos comprende nafta o una fracción de gasolina u otras fracciones que contienen dienos, la etapa de hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con el oxidante puede realizarse después de una extracción inicial de la nafta u otras fracciones de hidrocarburo con un líquido iónico u otro disolvente de extracción polar tal como acetonitrilo para eliminar selectivamente dienos que de otro modo pueden desactivar o dificultar el paso de oxidación.

[0186] El disolvente de extracción puede ser un IL de la composición general $Q^+ A^-$, donde Q^+ es un catión de fosfonio o amonio cuaternario y A^- es un anión inorgánico u orgánico, seleccionados de manera que el IL esté en un estado líquido a la temperatura y presión de funcionamiento del proceso. Más específicamente, el líquido iónico puede tener un catión Q^+ seleccionado de entre un catión alquil piridinio, un catión alquil pirrolidinio, un catión alquil piperridinio, un catión di-alquil imidazolio, un catión tri-alquil imidazolio, un catión trialquil piperazinio, un tetra-alquilfosfonio, un tetra-alquilarsonio, un tetra-alquilantimonio y un catión tetra alquil amonio, y un anión A^- seleccionado del grupo que consiste en un anión haluro, anión nitrato, aniones alquilsulfato, aniones alquilsulfonato, aril sulfonatos alquilsustituidos tales como el anión p-toluén sulfonato o los derivados perfluorados de estos aniones, un anión alquilfosfosfato, un anión alquilfosfonato, un anión alquilfosfinato o los derivados alquílicos perfluorados de estos aniones basados en fósforo, aniones carboxilato o los aniones carboxilato perfluorados, un anión tiocianato, un anión hexafluorofosfato, un anión tetrafluoroborato, anión dicianamida, un anión bis(trifluormetanosulfonil)imida, un anión halogenoaluminato, un anión organohalogenoaluminato y mezclas de los mismos.

[0187] Preferentemente, el IL se selecciona de modo que tenga un espacio (*gap*) de miscibilidad cuando esté en contacto con la fase de hidrocarburos suficiente para minimizar pérdidas no deseadas de hidrocarburos desde la fase de hidrocarburos a la fase líquida iónica y pérdidas del disolvente de extracción de IL a la fase de hidrocarburos. También es preferible que el líquido iónico seleccionado tenga un espacio de miscibilidad cuando esté en contacto con la fase de hidrocarburo suficiente para minimizar los tiempos de estabilización para la separación de fases y la dispersión del líquido iónico en la fase de hidrocarburos. Además, es preferible que el IL se seleccione de una manera que permita una solubilidad máxima de compuestos de azufre no oxidados y oxidados y otros contaminantes de la fase de hidrocarburos, tales como compuestos organonitrogenados en forma reducida y oxidada.

[0188] Pueden usarse disolventes polares alternativos tales como acetonitrilo, Fumarato de Dimetilo (DMF), Sulfóxido de Dimetilo (DMSO), furfural o metanol y los mismos son adecuadamente polares. El principal inconveniente de este último grupo de disolventes de extracción polares es que, a excepción del acetonitrilo, son más difíciles de regenerar. El otro inconveniente de los disolventes de extracción polares fuertes es que los aromáticos de los cuales dicho azufre es una parte se eliminan como molécula completa. Como ejemplo, el azufre del dibenzotiofeno se oxida, y por lo tanto se polariza por los resultados de la oxidación que convierte dicho azufre en dibenzotiofeno sulfóxido y/o dibenzotiofeno sulfona. El proceso de extracción elimina el dibenzotiofeno sulfona por completo. El proceso dado a conocer en este documento anula este problema al incorporar un paso de procesado adicional que separa el hidrocarburo aromático del azufre oxidado, produciendo así una corriente de hidrocarburos aromáticos sustancialmente baja en azufre y una corriente de sulfito de sodio o ácido sulfúrico acuoso, en función de la elección del oxidante terciario. Si los radicales hidroxilo son el oxidante utilizado, la sulfona separada (SO_2) se oxidará a SO_3 y se hidratará para formar ácido sulfúrico, aunque si se usa una solución de sosa cáustica (NaOH), se producirá sulfito de sodio.

[0189] La extracción de sulfóxido/sulfona del hidrocarburo oxidado puede realizarse a temperaturas que oscilan entre 30 ºC (86 ºF) y 100 ºC (212ºF) y presiones que varían desde la atmosférica a 50 psi (350 kPa). Para la eliminación de compuestos de azufre más complejos, pueden ser beneficiosas temperaturas y presiones más elevadas. La extracción en agua puede, por ejemplo, llevarse a cabo hasta el punto de ebullición del agua a una presión dada. Un experto en la materia apreciará que para un hidrocarburo volátil, tal como un condensado de gas natural, se requerirá un aumento de la presión a temperaturas elevadas para mantener el NGC en la fase líquida.

[0190] La relación del hidrocarburo con respecto al disolvente de extracción puede ser aproximadamente 10:1 ó superior, o aproximadamente 8:1, o aproximadamente 5:1. también son viables relaciones más pequeñas; sin embargo, con relaciones más pequeñas, el coste del disolvente de extracción para el proceso será proporcionalmente mayor.

[0191] El proceso de la presente dado a conocer en este documento es adecuado para reducir el contenido de azufre de una gama de materiales de hidrocarburos, incluidos condensados de gas natural, aceites ligeros, hidrocarburos de gasóleo, queroseno y nafta, hidrocarburos reconstituidos a partir de aceites residuales, combustible de aviación para turbinas, fueloil y productos de gasificación y licuefacción del carbón. Se ha observado que el proceso es altamente eficaz cuando se usa en hidrocarburos de corrientes reales de refinería petrolera. Tales hidrocarburos contienen una variedad de compuestos de azufre de complejidad y resistencia a la oxidación variables, en función de la fuente. Los compuestos de azufre identificados y tratados con éxito en las corrientes de NGC y gasóleo se identifican en documentos de especiación de azufre que se muestran más adelante en esta exposición. Esto está en contraposición notable con composiciones de modelos de hidrocarburos de laboratorio que pueden incluir solamente compuestos de azufre seleccionados limitados y donde la composición de hidrocarburos seleccionada y limitada tiene un impacto en la eficacia del proceso.

[0192] Los disolventes de extracción que se pueden usar en realizaciones del proceso dado a conocer en el presente documento, ya sea IL u otros disolventes polares designados, se pueden separar y regenerar de los compuestos de S de una manera simple mediante técnicas de destilación, o mediante tecnologías de membrana de OSN evitando así corrientes residuales de gran volumen y permitiendo también un funcionamiento económico.

[0193] El proceso dado a conocer en la presente puede incluir una etapa de extracción adicional que se usa para pulir cualquier cantidad menor de azufre que no se haya oxidado y extraído cuantitativamente. En una realización, se incorpora una etapa de adsorción en la que moléculas de azufre se adsorben físicamente o físicamente/químicamente en la superficie adsorbente. Dichas técnicas son conocidas por aquellos versados en la materia de la adsorción. En esta exposición se aplica una variedad de adsorbentes, incluyendo GAC (Carbón Activado Granular) zeolita, chabazita impregnada con Cu, tierra de Fuller, quitosano de impresión molecular y tamices moleculares, tales como la gama de Selexsorbs® de BASF o sus equivalentes y la muy eficiente variedad de MOF's (Estructuras Óxido Metálicas) tales como la gama Basolite® de MOF's de BASF o sus equivalentes. En una realización preferida, se prefieren adsorbentes de tipo MOF debido a su capacidad de adsorbancia superior que es de unas 6 a 8 veces mayor que la zeolita o el carbón activado.

[0194] El hidrocarburo líquido que contiene azufre sustancialmente reducido y que ha sido tratado utilizando el proceso de oxidación y extracción mencionado anteriormente se hace pasar a través de dicha columna adsorbente, con lo que una columna está adsorbiendo activamente mientras que la otra columna está sometida a desagregación de especies

de azufre adsorbido. Dicha desagregación se logra usando nitrógeno al vacío y con calentamiento a entre 100ºC (212ºF) y 200ºC (392ºF). Dichas técnicas de desagregación y regeneración son bien conocidas para aquellos versados en la materia.

[0195] Se reconoce que, en el proceso de oxidación, la molécula de azufre experimenta la oxidación del átomo de azufre y, como resultado, produce sulfóxidos y/o sulfonas. Se reconoce entonces que las etapas de adsorción o extracción polar eliminan la molécula completa de azufre oxidado, eliminando así pequeñas cantidades de hidrocarburos (HC). Este HC potencial es relativo a la cantidad de azufre en la alimentación de hidrocarburos que se van a desulfurar. Por ejemplo, el dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$) se oxida a dibenzotiofeno sulfóxido ($C_{12}H_8SO$) y dibenzotiofeno sulfona ($C_{12}H_8SO_2$) donde esta molécula completa se extrae o adsorbe de la corriente de hidrocarburos líquidos. Es deseable recuperar adicionalmente el componente de HC de dicha molécula de sulfona para evitar pérdidas excesivas de hidrocarburos, lo cual es más particularmente relevante cuando las corrientes de alimentación a desulfurar tienen cantidades cada vez mayores de azufre en dichas corrientes.

[0196] En una realización del proceso dado a conocer en la presente, se puede incorporar una etapa de procesado adicional para recuperar el componente HC del sulfóxido y/o sulfona. Por ejemplo, para dicho dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$), el $C_{12}H_8$ puede recuperarse como un componente aromático bajo en azufre y, en función del nivel aromático total según se especifique, dicho componente o bien puede mezclarse de nuevo con la corriente con contenido ultrabajo de azufre o bien puede estar disponible como un valioso aromático bajo en azufre.

[0197] Una característica importante del proceso dado a conocer en la presente es la etapa adicional por la cual dichos sulfóxidos y/o sulfonas se oxidan adicionalmente o bien por hidróxido de sodio o bien por radicales hidroxilo. La corriente de sulfóxido/sulfona recuperada a través de los procesos de extracción y/o adsorción, puede hacerse reaccionar con solución de hidróxido de sodio a una concentración de aproximadamente el 45% al 55%, o aproximadamente del 49% al 52%. Los inventores han descubierto que con una relación volumétrica de sulfona a hidróxido de sodio de aproximadamente 1:1 y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 45ºC (113ºF) a 75ºC (167ºF), más o de aproximadamente 50ºC (122ºF) a 65ºC (149 ºF), o de aproximadamente 55ºC (131ºF) a 60ºC (140ºF), con acción de agitación durante un período (tiempo de residencia) de aproximadamente 12 minutos, o aproximadamente 10 minutos, o hasta aproximadamente 8 minutos, se produce hasta una eliminación de azufre casi cuantitativa en forma de sulfito de sodio acuoso.

[0198] Como método alternativo de recuperación de sulfóxidos/sulfonas, se pueden usar radicales hidroxilo. Los radicales hidroxilo, tal como se usan en el oxidante de segunda etapa mencionado anteriormente, se pueden hacer reaccionar con dichos sulfóxidos/sulfonas en una relación molar de 1 a 4 moles de radical hidroxilo con respecto a 1 mol de sulfona. La estequiometría preferida es de 2 moles de radicales hidroxilo con respecto a 1 mol de sulfóxido/sulfona. Si se oxida el sulfóxido, se aplicará la estequiometría más alta. Dicha reacción se lleva a cabo en un reactor según se describe en la reacción de oxidación, pero la reacción es lenta a menos que se usen catalizadores opcionales. Dicha reacción puede durar aproximadamente de 10 a 20 minutos a una temperatura de hasta aproximadamente 75°C, o aproximadamente 70°C, o aproximadamente 65°C. La adición de agua produce ácido sulfúrico, donde el componente (SO/SO_2) de los sulfóxidos/sulfonas se oxida a SO_3, formando así ácido sulfúrico tras la hidratación.

[0199] Por lo tanto, en por lo menos una realización, el proceso de la presente invención para la reducción de niveles de S en HC (hidrocarburos) líquidos se puede conducir de una manera simple y económicamente viable con corrientes residuales muy bajas y sencillas de gestionar.

Descripción detallada de una realización específica de acuerdo con el tercer aspecto

[0200] Un proceso para desulfurar una alimentación de Transmix/Gasóleo (gasóleo fraccionado de alimentación de transmix) de acuerdo con el tercer aspecto puede utilizar una instalación de procesado que comprende i) una etapa de preparación de la alimentación, ii) una etapa de oxidación y iii) una etapa de separación y adsorción. Dicha instalación puede procesar 1500 B/día (63.000 galones/día). Aunque no existe un límite de procesado práctico, se prevé que la capacidad más alta sea de hasta 15.000 B/día (630.000 galones/día). Un ejemplo de este tipo de instalación de procesado de tres etapas se muestra en las Figuras 4-6.

[0201] En una realización de acuerdo con el tercer aspecto dado a conocer en este documento, se proporciona un proceso para desulfurar una materia prima de Transmix/Gasóleo, comprendiendo el proceso tres pasos de proceso principales:

1) Oxidación de compuestos de azufre de la materia prima usando peróxido de hidrógeno junto con ácido fosfotúngstico y Catalizador de Transferencia de Fase UltraC según se ha descrito anteriormente en la presente (Ultra C es un catalizador de transferencia privativo de Ultraclean Fuel). Las fases acuosas y de gasóleo oxidadas se separan mediante un coalescedor (coalescedor de gasóleo/agua) y la fase de gasóleo oxidada se somete entonces al siguiente paso de extracción de sulfona según se describe en el paso 2 a continuación. La Figura 5 expone en líneas generales una realización preferida para este paso de oxidación.

2) Extracción de "sulfonas" usando extracción líquido/líquido, en donde el extractante polar es acetonitrilo. La solución de acetonitrilo/sulfona se separa del hidrocarburo después de esta extracción a través de un coalescedor (coalescedor primario de gasóleo/ACN). Después de esta separación, el hidrocarburo sustancialmente exento de azufre se somete, a continuación, a un "pulido" final según se describe en el paso 3 a continuación. El acetonitrilo cargado separado (acetonitrilo cargado con sulfonas) a continuación se centrifuga (centrifugadora de ACN/sulfona) donde las sulfonas se eliminan del acetonitrilo que posteriormente se recicla. Las sulfonas se alimentan por gravedad a un depósito de almacenamiento para su eliminación. La Figura 6 representa una unidad de separación y expone en líneas generales una realización preferida para este paso. Aunque en esta realización particular las sulfonas no se someten a una etapa de oxidación terciaria, dicho paso es opcional.

3) Después de que se extraigan las "sulfonas", el gasóleo sustancialmente exento de azufre se somete a continuación a la etapa de "pulido", en la que se eliminan cualesquiera sulfonas o agua remanentes usando un "Adsorbente" en una columna. En esta realización, el adsorbente es "Attapulgite" o el adsorbente denominado de manera general Tierra de Fuller. Se puede usar cualquiera de los adsorbentes descritos anteriormente en la presente, pero en el sentido comercial, se ha observado que la Tierra de Fuller (Attapulgite) es más preferida en término económicos al mismo tiempo que está fácilmente disponible en Georgia, EE.UU. La Figura 6 representa una unidad de adsorción y expone en líneas generales una realización preferida para este paso.

[0202] En esta realización, la materia prima tiene una masa baja de azufre y no justifica la etapa adicional de usar un paso de oxidación terciaria para convertir sulfonas en compuestos aromáticos bajos en azufre y solución de sulfito. La baja masa de azufre se debe a la baja concentración de azufre en la alimentación y al rendimiento relativamente bajo de gasóleo de esta unidad. No obstante, se prevé que en unidades posteriores de mayor rendimiento o unidades a las que se suministre una mayor concentración de compuestos de azufre, se utilizará la etapa de oxidación terciaria.

Modos para llevar a cabo la invención

[0203] El proceso dado a conocer en el presente documento se describirá a continuación adicionalmente mediante realizaciones que pretenden ser únicamente ilustrativas y no restrictivas.

Figura 2

[0204] La Figura 2 muestra un esquema general para una realización del proceso dado a conocer en la presente. En esta realización, se mide el contenido inicial de azufre de una materia prima de hidrocarburos (Analizador de azufre A), elemento 1 en la Figura 2. La materia prima de hidrocarburos se calienta, si es necesario y antes de la entrega a los límites de batería del proceso, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30ºC (86ºF) a 65ºC (149ºF) y se introduce a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) en el elemento 2 de reactor de oxidación primario. El oxidante primario puede ser cualquiera de los oxidantes:

N-cloroimida
Ácido hipobromoso
Agua oxidante electrolizada
Peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado o

según se ha descrito anteriormente en la presente.

[0205] Cualquiera de los oxidantes primarios (oxidante de etapa 1) según se ha descrito anteriormente se introduce al mismo tiempo que el material de hidrocarburos líquido y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 ºC (68ºF) a 30 ºC (86ºF). La cantidad de oxidante introducido se aporta dosificada proporcionalmente a una velocidad equivalente a aproximadamente 2 moles a 4 moles de oxidante con respecto a 1 mol de azufre, según lo detecta el elemento 1 de Analizador de Azufre Total (A) en línea en la Figura 2. Este oxidante es suficiente para oxidar los compuestos de azufre de la materia prima de hidrocarburos a sulfóxidos y/o sulfonas. Dicho oxidante puede introducirse en una columna agitada, o en un Reactor de Cizalladura Pelicular del Dispositivo Contactor de Membrana o en un reactor equivalente 2 en la Figura 2. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 100 segundos a 380 segundos, en algunos casos de aproximadamente 80 segundos a 320 segundos, y en otro caso de manera preferente de aproximadamente 60 segundos a 300 segundos.

[0206] Después de mezclar el hidrocarburo y el oxidante, la reacción de oxidación resultante se produce en dicho reactor 2, y la solución de hidrocarburo/sulfona se introduce en un elemento separador 3 como se muestra en la Figura 2. Este separador que puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático, separa el agua que se ha liberado de dicho reactor. El agua es el componente acuoso de los oxidantes según se ha descrito anteriormente, aunque cuando se usan radicales hidroxilo como oxidante, este componente acuoso es la humedad residual contenida en el aire y es hasta el 85% de la humedad, que no se convierte en hidroxilos en el generador de hidroxilos in situ mencionado anteriormente. Si se usa cualquier otro oxidante primario mencionado anteriormente, el agua contenida en cada uno de

esos oxidantes se separa de la misma manera, pero se apreciará que la cantidad de agua coalescida del hidrocarburo oxidado variará según las relaciones estequiométricas y el contenido de agua del oxidante.

[0207] Las sulfonas se crean por la oxidación de los compuestos de azufre, esto se logra esencialmente por la acción del enlace de oxígeno atómico al azufre para formar la sulfona. Este proceso se materializa en una reacción dinámica de dos pasos, que se ha descrito anteriormente.

[0208] El hidrocarburo cargado con sulfona se introduce a continuación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149 ºF) y a una presión en el intervalo de 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) en una columna agitada, o en un Reactor de Cizalladura Pelicular del Dispositivo Contactor de Membrana o en un reactor equivalente 4 de la Figura 2, donde se introduce agua a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86 ºF) a 65ºC (149ºF) para pulir cualquier oxidante residual. En volumen, la cantidad de agua puede variar de aproximadamente el 50% al 100% del volumen de hidrocarburo. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 5 segundos a 90 segundos, en algunos casos de aproximadamente 10 segundos a 30 segundos, y en otros casos de aproximadamente 5 segundos a 20 segundos.

[0209] El hidrocarburo lavado con agua se introduce a continuación en el separador 5 de la Figura 2. Este separador que puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático separa el agua del hidrocarburo líquido que sale del reactor 4 que puede contener cantidades muy pequeñas de ácido muriático/cítrico, del hidrocarburo cargado con sulfona.

[0210] El hidrocarburo cargado con sulfona sustancialmente exento de agua que sale del separador 5 en la Figura 2, se introduce a continuación en el reactor 6 de la Figura 2, donde también se introduce el disolvente de extracción polar. El hidrocarburo cargado con sulfona se introduce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30ºC (86ºF) a 65ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI), donde el disolvente de extracción polar se introduce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149ºF) para extraer o absorber los compuestos de azufre oxidados o sulfonas. El disolvente de extracción en volumen puede variar del 20% al 75% del volumen de hidrocarburo. Por razones económicas, esta cantidad se mantendrá a un mínimo que se espera sea alrededor del 30% al 35%. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 25 segundos a 90 segundos, en algunos casos de aproximadamente 20 segundos a 30 segundos, y en otros casos de aproximadamente 15 segundos a 20 segundos.

[0211] Después del proceso de extracción de sulfona realizado en el reactor 6, la corriente de sulfona que está embebida en el disolvente de extracción polar, se separa del hidrocarburo sustancialmente exento de azufre a través del separador 7 en la Figura 2. Este separador puede ser, por ejemplo, de tipo coalescente o centrífugo o electrostático.

[0212] Después de la separación de la corriente de extracción rica en sulfona con respecto al hidrocarburo sustancialmente exento de azufre, la corriente rica en sulfona se puede destilar en la unidad 14 de destilación de la Figura 2. Se pueden usar técnicas de destilación, nanofiltración, de contactor de membrana o de RO para recuperar el disolvente de extracción y proporcionar una corriente concentrada de sulfona. Las técnicas de destilación y separación son bien conocidas para aquellos versados en la materia, y las características de destilación vendrán determinadas por el punto de ebullición del disolvente de extracción seleccionado.

[0213] La corriente de hidrocarburos sustancialmente exenta de azufre que sale del separador 7 en la Figura 2 se introduce a continuación en el reactor 8 de la Figura 2. El hidrocarburo al que se extraído la sulfona se introduce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI), donde cualquier disolvente de extracción polar residual se elimina del hidrocarburo. Se introduce agua en el reactor 8 de la Figura 2 a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) para pulir cualquier disolvente de extracción que quede en la corriente de hidrocarburos a la que se extraído la sulfona que sale del separador 7. El agua de lavado/pulido en volumen puede variar en una cantidad del 20% al 75% del volumen de hidrocarburo. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 25 segundos a 90 segundos, en algunos casos de aproximadamente 20 segundos a 30 segundos, y en otros casos de aproximadamente 15 segundos a 20 segundos.

[0214] Después del proceso de lavado con agua y pulido de hidrocarburos realizado en el reactor 8 en la Figura 2, la fase de hidrocarburos se introduce en el separador 9 de la Figura 2, donde el hidrocarburo con contenido ultrabajo de azufre se separa del agua de pulido para salir del separador 9 en la Figura 2 como hidrocarburo tratado y exento de azufre. El agua de pulido se separa y se convierte en agua usada. El hidrocarburo exento de azufre que sale del separador 9 en la Figura 2 se somete a continuación a una etapa de pulido, que elimina cualquier sulfona que pueda haber quedado en el hidrocarburo lavado con agua que sale del reactor 8 en la Figura 2.

[0215] La etapa de pulido consta de dos elementos 10 y 11 de columnas cargadas con adsorbente en la Figura 2. Una columna está en modo de "adsorción" mientras que la otra está en modo de "desorción". En modo de adsorción, el

hidrocarburo exento de azufre se dirige a la columna designada en ese instante como en modo de adsorción, que se carga con medios que consisten en cualquiera de los siguientes adsorbentes;
Zeolita Y
Carbón Activado
Adsorbentes MOF (Estructuras Orgánico Metálicas) tales como, aunque sin carácter limitativo, $CuCl_2$MIL-47 (Material del Instituto Lavoisier) o la línea de productos BASF de Basolite® C300 ($C18H6Cu_3O_{12}$), Chabazita impregnada con Cu o Tierra de Fuller.

[0216] El material adsorbente actúa como un sistema de extracción fisicoquímico en el que cualquier compuesto de azufre restante, ya sea oxidado o no, se adsorbe en la estructura del medio adsorbente. El ciclo de adsorción preferido es de 24 horas, después de las cuales el adsorbente debe someterse a una desorción mediante la inyección de N_2 a una temperatura suficiente para vaporizar y desagregar los compuestos de azufre adsorbidos al vacío. La temperatura está por encima del punto de ebullición de cualquier compuesto de azufre retenido. Esta puede superar aproximadamente los 250 ºC (482 ºF) a presión atmosférica, pero al vacío será una temperatura sustancialmente más baja como apreciarán aquellos versados en la materia. El hidrocarburo se redirige a la otra columna idéntica que en ese momento está en modo de adsorción mientras que la columna en modo de adsorción anterior cambia al modo de desorción. El ciclo de desorción está diseñado para exponerse al modo de separación o desagregación con N_2 durante hasta aproximadamente 4 horas, de manera más preferente aproximadamente 3 horas, con la mayor preferencia aproximadamente 2 horas después de lo cual dicha columna se sitúa en modo de espera aguardando al cambio cíclico de vuelta al modo de adsorción. Durante el ciclo de adsorción en ambas columnas 10 y 11, la corriente de hidrocarburos que sale de dichas columnas es un hidrocarburo exento de azufre y si dicho hidrocarburo es una fracción de gasóleo, la corriente de salida resultante será ULSD (gasóleo con contenido ultrabajo de azufre).

[0217] Si el hidrocarburo que sale o bien de la columna 10 ó bien de la columna 11 no ha cumplido el objetivo de reducción de azufre según es medido por el elemento 15 de Analizador de Azufre Total en línea A de la Figura 2, instalado en la salida del proceso de hidrocarburos tratados, la corriente de hidrocarburos "fuera de especificación" se desviará automáticamente al reactor 2 de oxidación primario en la Figura 2, para su reprocesado.

[0218] Las especies de azufre purgadas o desagregadas y el N_2 que salen o bien de la columna 10 ó bien de la columna 11, en función de qué columna esté en modo de desorción, se enfría a una temperatura nominal de aproximadamente 50 ºC (122ºF) a través de un intercambio de calor convencional en el elemento 12 de intercambiador de calor de la Figura 2. Esta corriente enfriada que sale del elemento 12 de intercambiador de calor se dirige a un elemento 13 de coalescedor o membrana desgasificadora de la Figura 2, donde el N_2 separado se expulsa o recicla y los compuestos de azufre (típicamente sulfóxidos y/o sulfonas) se dirigen a la oxidación terciaria.

[0219] La oxidación terciaria se lleva a cabo en el elemento reactor 16 de la Figura 2. Dicho reactor es idéntico a los reactores de oxidación mencionados anteriormente. La corriente de sulfóxido/sulfona que es la combinación de compuestos de azufre desagregados de las columnas 10 y 11 de adsorción en la Figura 2 y residuo resultante de la destilación o separación del disolvente de extracción de las sulfonas en la unidad 14 de destilación en la Figura 2, se introduce en el reactor 16 de la Figura 2. Se introduce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86 ºF) a 65ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) y 350kPa (50 PSI). En el reactor 9 también se introduce una solución de sosa cáustica a una concentración de aproximadamente del 5% al 70%. Esta se introduce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40ºC (104ºF) a 80ºC (176ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). Esta etapa del proceso es muy importante y se utiliza para separar el componente de hidrocarburos aromáticos exento de azufre de la sulfona con respecto al componente de sulfona. El componente de sulfona se convierte en solución de sulfito de sodio ($Na_2SO_3 + H_2O$) según la siguiente química:

$$R\text{-}SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + R + H_2O$$

[0220] Los hidrocarburos aromáticos exentos de azufre designados como "R" en la química antes mencionada resultantes de la reacción en el reactor 16 se introducen en el separador 17 de la Figura 2 donde los componentes de hidrocarburos aromáticos se separan de la solución de sulfito de sodio. Este separador es preferentemente de tipo coalescente o centrífugo o electrostático o un dispositivo de separación por membrana equivalente.

[0221] La corriente de aromáticos con contenido ultrabajo de azufre (ULS) que sale del separador 17 en la Figura 2, se introduce en el reactor 18 de la Figura 2 a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40ºC (104ºF) a 80ºC (176ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). Se introduce preferentemente agua de manera simultánea en el reactor 18 a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40ºC (104ºF) a 80ºC (176ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). El tiempo de residencia en este reactor está en el intervalo de aproximadamente 20 segundos a 60 segundos, de manera preferente de aproximadamente 15 segundos a 30 segundos. Esta etapa se adiciona para lavar con agua la corriente de aromáticos, puliendo así cualquier sosa cáustica residual de la corriente de aromáticos.

[0222] La corriente de aromáticos lavados con agua que sale del reactor 18 se introduce a continuación en el separador 19 en la Figura 2, donde se elimina la solución de sosa cáustica residual, produciendo así aromáticos con contenido ultrabajo de azufre y un refinado de sulfito sódico de baja concentración. La corriente de aromáticos lavada con agua es un subproducto potencialmente valioso con usos en múltiples aplicaciones industriales, conocidas para aquellos versados en la materia. Y lo que es más importante, se produce una pérdida muy baja de valiosos hidrocarburos aromáticos y el azufre no se presenta en forma de azufre elemental de alta disponibilidad, sino en una solución de sulfito de sodio, que podría deshidratarse si fuera necesario.

[0223] Si localizaciones particulares no presentan limitaciones onerosas sobre los Aromáticos Totales o los PAH o sobre ambos, los aromáticos exentos de azufre pueden mezclarse nuevamente en la corriente de Hidrocarburos con Contenido Ultrabajo de Azufre que sale de las columnas 10 y/u 11 de adsorción de la Figura 2.

Oxidación usando peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado

[0224] En una realización de acuerdo con el primer y segundo aspecto del proceso descrito en la presente, solamente se usa un oxidante primario. En una realización preferida, el oxidante primario es un peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado, preferentemente peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico resultante de una mezcla de tungstato de sodio dihidratado y ácido fosfórico y cocatalizado por un PTC, preferentemente Ultra C.

[0225] La desulfuración oxidativa se realiza en condiciones ligeramente por encima de las atmosféricas (aproximadamente 60-65ºC) usando una mezcla de peróxido de hidrógeno, tungstato para regular la descomposición del peróxido de hidrógeno y ácido fosfórico con el fin de protonar el gasóleo (de modo que sea ligeramente acídico) y el PTC con vistas a la eficiencia en la oxidación debido a la transferencia de oxígeno desde la fase acuosa a la fase orgánica. Después de la oxidación, el gasóleo se envía a un separador de 2 fases como se ilustra en el Elemento 3 de la Figura 2, donde la fase de gasóleo se separa por coalescencia de la segunda fase que consiste en agua, tungstato/ácido fosfórico (PTA) y PTC. El agua y el tungstato se separan a continuación del PTC a través de una centrifugadora, regenerando así el PTC. Se hace que el agua y el tungstato presenten una relación de agua/tungstato reducida al evaporar exceso de agua (introducido por la degradación del peróxido de hidrógeno) y la mezcla de tungstato agua a la concentración deseada se hace recircular hacia el depósito de alimentación para su reutilización.

[0226] Después de la oxidación y la primera separación, el gasóleo se somete a un extractante polar, que a continuación se separa del gasóleo. El extractante se centrifuga a continuación para eliminar sulfonas, regenerando así el extractante polar. El gasóleo se envía a continuación a una etapa de pulido para la eliminación de contaminantes de gran peso molecular como paso final de procesado.

Figura 3

[0227] La presente invención se describirá a continuación adicionalmente por medio de realizaciones preferidas según se describe seguidamente y en referencia a la Figura 3, y las cuales están destinadas a ser únicamente ilustrativas y no restrictivas.

[0228] Esta realización se añade a la parte de oxidación del proceso y permite una mayor flexibilidad para procesar corrientes de hidrocarburos con azufre de baja densidad de electrones o de hidrocarburos con una masa elevada de azufre más exigentes. Estas realizaciones proporcionan diversidad en los ciclos de oxidación usando un oxidante diferente en el ciclo de oxidación secundario. Esto descarta un punto único de fallo del oxidante mediante el uso de cualquiera de los oxidantes secundarios mencionados anteriormente, siendo estas opciones:

1) Radicales hidroxilo según se ha descrito anteriormente.
2) Dióxido de cloro en solución según se ha descrito anteriormente.
3) Ácido hipofluoroso estabilizado en acetonitrilo según se ha descrito anteriormente.
4) Ferrato líquido VI según se ha descrito anteriormente.

[0229] La Figura 3 muestra un esquema general para otra realización del proceso dado a conocer en este documento. En esta realización, se mide el contenido inicial de azufre de una materia prima de hidrocarburos (Analizador de Azufre A), elemento 1 de la Figura 3. La materia prima de hidrocarburos se calienta, si es necesario y antes de la entrega a los límites de batería del proceso, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30ºC (86ºF) a 65ºC (149ºF) y se introduce a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) en el elemento 2 de reactor primario de oxidación de la Figura 3. Cualquiera de los oxidantes primarios mencionados anteriormente, que son:

N-cloroimida
Ácido hipobromoso
Agua oxidante electrolizada
Peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado o

se introduce al mismo tiempo y a una temperatura preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20 ºC (68 ºF) a 30 ºC (86ºF), cuando N-cloroimida, agua oxidante electrolizada o ácido hipobromoso es el oxidante de etapa 1 seleccionado. La cantidad de oxidante introducido es dosificada proporcionalmente con una relación equivalente a de 2 moles a 4 moles de oxidante con respecto a 1 mol de azufre, según lo detecta el elemento 1 de analizador de azufre total en línea (A) de la Figura 3. Este oxidante es suficiente para oxidar los compuestos de azufre de la materia prima de hidrocarburos a sulfóxidos y/o sulfonas. Si se usa N-cloroimida, el hipoclorito de sodio constituyente se fabrica preferentemente in situ usando técnicas de electrólisis con salmuera, un concepto conocido y aceptado por aquellos versados en la materia. Si la ubicación del proceso es tal que hay disponible hipoclorito de sodio a granel a una concentración de aproximadamente el 6% al 24%, esto puede permitir el uso de hipoclorito de sodio fabricado en otro sitio. Dicho oxidante se introduce en una columna agitada o reactor equivalente 2 de la Figura 3, a un pH controlado en el intervalo de aproximadamente 4 a 6,5. Este pH se controla mediante la adición o bien de ácido muriático o bien de ácido cítrico a una concentración del 10% a la solución de hipoclorito de sodio y si el pH baja más allá de un punto establecido deseado, el sistema de control adicionará más hipoclorito de sodio hasta que el pH se normalice al punto establecido deseado. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 5 segundos a 90 segundos, o aproximadamente 10 segundos a 30 segundos, o aproximadamente 5 segundos a 20 segundos. Se usa el mismo planteamiento general cuando se utiliza cualquiera de los oxidantes primarios mencionados anteriormente, siempre que el oxidante se introduzca con la relación estequiométrica específica y se mezcle durante el tiempo apropiado para permitir que las especies de azufre se oxiden. Las diferentes especies de azufre responden a los oxidantes, donde en general el oxidante primario oxida preferentemente los compuestos de azufre ricos en electrones, mientras que las especies de azufre pobres en electrones requieren un oxidante que tenga una electronegatividad más alta, tal como los que se usan en la etapa de oxidación secundaria.

[0230] Después de mezclar el hidrocarburo y el oxidante, la reacción de oxidación resultante se produce en dicho reactor 2 en la Figura 3, y la solución de hidrocarburo/sulfona/agua se introduce en un separador 3 en la Figura 3. Este separador, que puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático, separa todo el agua del hidrocarburo cargado con sulfona. Las sulfonas se crean por la oxidación de compuestos de azufre, lográndose esto esencialmente por la acción del enlace de oxígeno atómico a azufre para formar la sulfona. Este proceso se materializa en una reacción dinámica de dos pasos, que se ha descrito anteriormente.

[0231] El hidrocarburo cargado con sulfona se introduce a continuación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) en un segundo reactor 4 de la Figura 3, donde se introduce cualquiera de los oxidantes secundarios mencionados anteriormente, que son:

radicales hidroxilo según se ha descrito anteriormente,
dióxido de cloro en solución según se ha descrito anteriormente,
ácido hipofluoroso estabilizado en acetonitrilo según se ha descrito anteriormente,
ferrato líquido VI según se ha descrito anteriormente.

El oxidante secundario se usa para oxidar compuestos de azufre no oxidados restantes, típicamente las especies pobres en electrones. Si el oxidante secundario seleccionado es solución estabilizada de dióxido de cloro a una concentración en el intervalo de aproximadamente 3000 ppm (0,3%) a 8000 ppm (0,8%), esta se introduce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 ºC (68ºF) a 35 ºC (95ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) para oxidar compuestos de azufre que no se oxidaron con el oxidante primario de primera etapa en el reactor 1 de la Figura 3. La cantidad de cualquier oxidante secundario seleccionado típicamente se fijará a una relación de aproximadamente 1 mol a 2 moles de oxidante con respecto a 1 mol de azufre. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para ser de aproximadamente 5 segundos a 90 segundos, en algunos casos de 10 segundos a 30 segundos, y en otros casos de 5 segundos a 20 segundos.

[0232] El hidrocarburo oxidado secundario se introduce a continuación en el separador 5 en la Figura 3. Este separador, que puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático, separa todo el agua del hidrocarburo cargado con sulfona. Este hidrocarburo cargado con sulfona se puede someter a lavado con agua y, como este paso es opcional, no se muestra en la Figura 3. Además de este paso que no se muestra en la Figura 3, se puede adoptar una opción de etapas de oxidación secundaria adicionales. Esta pluralidad de tratamientos de oxidación adicionales puede ser deseable, cuando no necesario, en función de la cantidad y los compuestos de azufre presentes en el hidrocarburo de la materia prima.

[0233] El hidrocarburo cargado con sulfona sustancialmente exento de agua que sale del separador 5 de la Figura 3, se introduce a continuación en el reactor 6 de la Figura 3, donde también se introduce el disolvente de extracción polar. El hidrocarburo cargado con sulfona se introduce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI), donde el disolvente de extracción polar se introduce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149 ºF) para extraer o absorber los compuestos de azufre oxidados polares o sulfonas. El disolvente de extracción en volumen puede

variar de aproximadamente el 20% al 75% del volumen de hidrocarburo. Por razones económicas, esta cantidad se mantendrá a un mínimo y se espera que esté en el intervalo de aproximadamente el 30% al 35%. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 25 segundos a 90 segundos, en algunos casos de 20 segundos a 30 segundos, y en otros casos de 15 segundos a 20 segundos.

[0234] Tras el proceso de extracción de sulfona realizado en el reactor 6 de la Figura 3, la corriente de sulfona que se solubiliza en el disolvente de extracción polar, se separa del hidrocarburo sustancialmente exento de azufre a través del separador 7 en la Figura 3. Este separador puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático.

[0235] Tras la separación de la corriente rica en sulfona del hidrocarburo sustancialmente exento de azufre, la corriente rica en sulfona se destila en la unidad 14 de destilación en la Figura 3. Se pueden utilizar técnicas de destilación, nanofiltración o de RO para recuperar el disolvente de extracción y proporcionar una corriente de sulfona concentrada. Las técnicas de destilación y separación son bien conocidas para aquellos versados en la materia, y las características de destilación vendrán determinadas por el punto de ebullición del disolvente de extracción seleccionado.

[0236] La corriente de hidrocarburos sustancialmente exentos de azufre que sale del separador 7 en la Figura 3 se introduce a continuación en el reactor 8 en la Figura 3. El hidrocarburo al que se extraído la sulfona se introduce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI), donde cualquier disolvente de extracción polar residual se elimina del hidrocarburo. Se introduce agua en el reactor 8 en la Figura 3 a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30 ºC (86ºF) a 65 ºC (149 ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI) para pulir cualquier disolvente de extracción que quede en la corriente de hidrocarburos a la que se extraído la y que sale del separador 7 en la Figura 3. El agua de lavado/pulido en volumen puede variar en el intervalo de aproximadamente el 20% al 75% del volumen de hidrocarburo. El tiempo de residencia del reactor está diseñado para situarse en el intervalo de aproximadamente 25 segundos a 90 segundos, en algunos casos de 20 segundos a 30 segundos, y en otros casos de 15 segundos a 20 segundos.

[0237] Tras el proceso de lavado con agua y pulido de hidrocarburos realizado en el reactor 8 en la Figura 3, la fase de hidrocarburos se introduce en el separador 9 de la Figura 3, donde el hidrocarburo con contenido ultrabajo de azufre se separa del agua de pulido para salir del separador 9 de la Figura 3 en forma de hidrocarburo tratado y exento de azufre. El agua de pulido se separa y se convierte en agua usada.

[0238] El hidrocarburo exento de azufre que sale del separador 9 en la Figura 3 se somete a continuación a una etapa de pulido, que elimina cualquier sulfona que pueda haber quedado en el hidrocarburo lavado con agua que sale del reactor 8 en la Figura 3.

[0239] La etapa de pulido consta de dos elementos 10 y 11 de columnas cargadas con adsorbente en la Figura 3. Una columna está en modo de "adsorción" mientras que la otra está en modo de ‘desorción’. En el modo de adsorción, el hidrocarburo exento de azufre se dirige a la columna designada en ese instante como en modo de adsorción, que se carga con medios que consisten en cualquiera de los siguientes adsorbentes conocidos por aquellos versados en la materia;

- Zeolita Y
- Carbón Activado
- Adsorbentes MOF (Estructuras Orgánico Metálicas) tales como, aunque sin carácter restrictivo, CuCl2MIL-47 (Material del Instituto Lavoisier) o la línea de productos BASF de Basolite® C300 (C18H6Cu3012), Chabazita impregnada con Cu o Tierra de Fuller.

[0240] El material adsorbente actúa como un sistema de extracción fisioquímico en el que cualquier compuesto de azufre restante, ya sea oxidado o no, se adsorbe en la estructura del medio adsorbente. El ciclo de adsorción preferido es de 24 horas, después de las cuales el adsorbente debe someterse a desorción mediante la inyección de N_2 a una temperatura suficiente para vaporizar y desagregar los compuestos de azufre adsorbidos al vacío. La temperatura está por encima del punto de ebullición de cualquier compuesto de azufre retenido. Esta puede superar los 250 °C (482 ºF) a presión atmosférica, pero al vacío será una temperatura sustancialmente más baja, como apreciarán aquellos versados en la materia. El hidrocarburo se redirige a la otra columna idéntica que en ese momento está en modo de adsorción mientras que la columna en modo de adsorción anterior cambia al modo de desorción. El ciclo de desorción está diseñado para exponerse al modo de desorción o desagregación con N_2 durante hasta 4 horas, más preferentemente 3 horas, con la mayor preferencia 2 horas después de las cuales dicha columna se sitúa en modo de espera aguardando al cambio cíclico de vuelta al modo de adsorción. Durante el ciclo de adsorción en ambas columnas 10 y 11, la corriente de hidrocarburos que sale de dichas columnas es un hidrocarburo exento de azufre y si dicho hidrocarburo es una fracción de gasóleo, la corriente de salida resultante será ULSD (gasóleo con contenido ultrabajo de azufre).

[0241] Si el hidrocarburo no ha cumplido el objetivo de reducción de azufre según es medido por el elemento 14 de Analizador de Azufre Total en línea A de la Figura 3, instalado en la salida del proceso de hidrocarburos tratados, la

corriente de hidrocarburos "fuera de especificación" se desviará automáticamente al reactor 2 de oxidación primario en la Figura 3, para su reprocesado.

[0242] Las especies de azufre purgadas o desagregadas y el N_2 que salen de la columna 10 ó la columna 11, en función de qué columna esté en modo de desorción, se enfría a una temperatura nominal de 50 ºC (122ºF) mediante intercambio de calor convencional en el elemento 12 de intercambiador de calor de la Figura 3. Esta corriente enfriada que sale del elemento 12 de intercambiador de calor se dirige a un elemento 13 de membrana desgasificadora o coalescedor de la Figura 3, donde el N_2 separado se expulsa o recicla y los compuestos de azufre (típicamente sulfóxidos y/o sulfonas) se dirigen a la oxidación terciaria.

[0243] La corriente de sulfona que es el residuo resultante de la destilación o separación del disolvente de extracción de las sulfonas en la unidad 14 de destilación en la Figura 3, se introduce en el reactor 16 de la Figura 3. Se introduce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 30ºC (86ºF) a 65ºC (149ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). En el reactor 16 también se introduce una solución de sosa cáustica a una concentración del 5% al 70%. Esta se introduce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40ºC (104ºF) a 80ºC (176ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). Esta etapa del proceso es muy importante y se utiliza para separar el componente de hidrocarburo aromático exento de azufre de la sulfona con respecto al componente de sulfona. El componente de sulfona se convierte en solución de sulfito de sodio según la siguiente química:

$$R\text{-}SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + R + H_2O$$

[0244] Los hidrocarburos aromáticos exentos de azufre resultantes de la reacción en el reactor 16 en la Figura 3 se introducen en el separador 17 de la Figura 3 donde los componentes de hidrocarburos aromáticos se separan de la solución de sulfito de sodio. Este separador puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático.

[0245] La corriente de hidrocarburos aromáticos exentos de azufre que sale del separador 17 en la Figura 3, se introduce en el reactor 18 de la Figura 3 a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40ºC (104ºF) a 80ºC (176ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). Se introduce simultáneamente agua en el reactor 18 a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40ºC (104ºF) a 80ºC (176 ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). El tiempo de residencia en este reactor está en el intervalo de aproximadamente 20 segundos a 60 segundos, preferentemente de 15 segundos a 30 segundos. Esta etapa se añade para lavar con agua la corriente de aromáticos, puliendo así cualquier sosa cáustica residual de la corriente de hidrocarburos aromáticos. El refinado del separador 17 en la Figura es sulfito de sodio.

[0246] La corriente de aromáticos sustancialmente exentos de agua que sale del reactor 18 se introduce a continuación en el separador 19 en la Figura 3, donde se elimina agua residual produciendo así aromáticos con contenido ultrabajo de azufre y un refinado de sulfito sódico de baja concentración. El hidrocarburo aromático lavado con agua tiene usos en múltiples aplicaciones industriales, conocidas para aquellos versados en la materia. Y lo que es más importante, se produce una pérdida muy baja de valiosos hidrocarburos aromáticos y el azufre no se presenta en forma de azufre elemental de alta disponibilidad, sino en una solución de sulfito de sodio, que podría deshidratarse si fuera necesario.

[0247] Si localizaciones particulares no presentan limitaciones onerosas sobre los Aromáticos Totales o los PAH o sobre ambos, los aromáticos exentos de azufre pueden mezclarse nuevamente en la corriente de Hidrocarburos con Contenido Ultrabajo de Azufre que sale de las columnas 10 y 11 de adsorción de la Figura 3.

Figuras 4-6

[0248] La presente invención se describirá a continuación adicionalmente por medio de realizaciones preferidas que se describen seguidamente en referencia al tercer aspecto y la Figura 4-6, y que están destinadas a ser únicamente ilustrativas y no restrictivas.

[0249] La Figura 4-6 muestra un esquema general para una realización del proceso dado a conocer en la presente de acuerdo con el tercer aspecto. Esta realización es para un proceso destinado a desulfurar una alimentación de Transmix/Gasóleo (gasóleo fraccionado de alimentación transmix), a lo que se hace referencia posteriormente en la presente como Gasóleo HS. Las Figuras 4-6 detallan una instalación de procesado de tres etapas: i) la Figura 4 detalla una etapa de preparación de la alimentación, ii) la Figura 5 detalla una etapa de oxidación y iii) la Figura 6 detalla una etapa de separación y adsorción. Dicha instalación de tres etapas puede procesar 1500 B/día (63.000 galones/día).

[0250] La Figura 4 detalla la preparación de la alimentación para la materia prima (gasóleo HS), el oxidante (H_2O_2), el PTA (ácido fosfotúngstico), el PTC (Ultra C de Ultraclean) y el acetonitrilo.

[0251] La materia prima de gasóleo a desulfurar (Gasóleo HS) se suministra desde un depósito (1) de almacenamiento. Se cuela en un filtro (2) de tipo *strainer* dúplex y se filtra en un filtro vorticial (3) antes de bombearla a un depósito (4) de almacenamiento de gasóleo HS (aproximadamente 3785,4 litros (100Gal)). Desde el depósito (4) de almacenamiento se bombea según se requiera para proporcionar alimentación (5) de Gasóleo HS (gasóleo que contiene azufre) a la siguiente etapa como se detalla en la Figura 5.

[0252] El oxidante se almacena en un depósito de almacenamiento (aprox. 11356,2 litros (3000 Gal)) (8) y se bombea a un depósito de alimentación de oxidante dosificado (aprox. 378,5 litros (100 Gal)) (9). Desde el depósito (9) de alimentación dosificado el oxidante se bombea según se requiera para proporcionar alimentación (10) de oxidante a la siguiente etapa como se detalla en la Figura 5.

[0253] El PTC se almacena en el depósito de almacenamiento de PTC (aprox. 1892,7 litros (500 Gal)) (11) al que se suministra PTC reciclado del coalescedor (25) de gasóleo/agua como se muestra en la Figura 5. El PTC se bombea a un depósito de alimentación de PTC dosificado (aproximadamente 378,5 litros (100 Gal)) (12). Desde el depósito (12) de alimentación de PTC dosificado, el PTC se bombea según se requiera para proporcionar alimentación (13) de PTC a la siguiente etapa como se detalla en la Figura 5.

[0254] El PTA se almacena en un depósito de almacenamiento de PTA (aprox. 1892,7 litros (500 Gal)) (14) y se le suministra PTA reciclado del evaporador (28) de agua/agua con PTA como se muestra en la Figura 5. El mismo se bombea a un depósito de alimentación de PTA dosificado (aprox. 378,5 litros (100 Gal)) (15). Desde el depósito (15) de alimentación de PTA dosificado el PTA se bombea según se requiera para proporcionar alimentación (16) de PTA a la siguiente etapa como se detalla en la Figura 5.

[0255] Se almacena acetonitrilo en un depósito de almacenamiento a granel (aprox. 18927,1 litros (5000 Gal)) (17) y el mismo se alimenta según se requiera para proporcionar alimentación (18) de acetonitrilo que entonces queda disponible como alimentación de acetonitrilo para la siguiente etapa como se detalla en la Figura 6, donde se cuela y se bombea a un depósito de almacenamiento más pequeño.

[0256] Se pueden posicionar varias válvulas (incluidas válvulas de cierre de seguridad y válvulas de aislamiento de seguridad) (6), bombas (7) y LIT's, PIT's, DPIT's y AIT's a lo largo de cada vía de preparación de alimentación, según se requiera.

[0257] La Figura 5 detalla la etapa de oxidación del proceso. El Gasóleo HS (5) se calienta mediante un calentador (19) de circulación eléctrico en combinación con un intercambiador (20) de calor de placas soldadas a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 30ºC (86 ºF) a 65ºC (149 ºF) y a una presión en el intervalo de aproximadamente 140 kPa (20 PSI) a 350kPa (50 PSI). Cantidades dosificadas de oxidante (10) (H_2O_2), PTC (13) (UltraC) y PTA (16) (Ácido fosfotúngstico) se combinan con el Gasóleo HS calentado (5) en un mezclador (21) de tubería, y se introducen al mismo tiempo y a una temperatura preferentemente en el intervalo de aproximadamente 20ºC (68ºF) a 30ºC (86ºF), en el Reactor 1 (22) de oxidación. La cantidad de oxidante introducido se dosifica proporcionalmente con una relación equivalente de 2 moles a 4 moles de oxidante con respecto a 1 mol de azufre. Este oxidante es suficiente para oxidar los compuestos de azufre de la materia prima de hidrocarburos a sulfóxidos y/o sulfonas. La mezcla de oxidación resultante del Reactor 1 (22) de oxidación se alimenta a continuación al Reactor 2 (23) de oxidación, y opcionalmente se combina con un suministro nuevo de H_2O_2, para completar la oxidación del azufre en el gasóleo HS.

[0258] El gasóleo oxidado resultante que sale del Reactor 2 (23) de oxidación se filtra (24) y se alimenta a un coalescedor (25) de gasóleo/agua donde el gasóleo oxidado (30) se separa de la fase acuosa que contiene PTA y PTC. Se requiere el uso de un separador (coalescedor) para eliminar el agua formada a partir de la descomposición de peróxido de hidrógeno (aproximadamente 67-70% de la masa del peróxido de hidrógeno adicionado). Esto da como resultado gasóleo "seco" que contiene < 20 ppm de agua. El PTC se separa del agua y del PTA mediante una centrifugadora tubular (26), y se bombea al depósito (11) de almacenamiento de PTC para su reutilización. El agua y el PTA se almacenan en un depósito (27) de almacenamiento de agua y se alimentan a un Evaporador (28) de Agua/Agua con PTA para la separación del PTA que también se recicla y se bombea al depósito (14) de almacenamiento de PTA para su reutilización.

[0259] La solución de gasóleo oxidado (que contiene sulfona) se almacena en un depósito (29) de almacenamiento de gasóleo oxidado y está disponible para ser bombeada (7) con el fin de suministrar gasóleo oxidado (30) para la siguiente etapa como se detalla en la Figura 6.

[0260] Cualquier exceso de gasóleo calentado (44), después del calentamiento de (20) y (19), puede ser alimentado y almacenado en el depósito (4) de almacenamiento de gasóleo HS como se detalla en la Figura 4. Específicamente, en una realización, el gasóleo caliente (a aproximadamente 60°C ó 140°F) pasa a través del intercambiador (20) de calor para precalentar el gasóleo HS frío entrante a aproximadamente 50°C antes de llegar al calentador (19) de circulación eléctrico. Este calentador a continuación calienta el gasóleo a entre 60°C y 65°C antes de entrar en el proceso de oxidación. Además de usar el calor residual por razones de eficiencia, la temperatura del gasóleo oxidado que sale del

intercambiador de calor se reduce a aproximadamente 30°C antes de almacenarse en el depósito (29) de almacenamiento de gasóleo oxidado.

[0261] Se pueden posicionar varias válvulas (incluidas válvulas de cierre de seguridad y válvulas de aislamiento de seguridad) (6), bombas (7) y LIT's, PIT's, DPIT's y AIT's a lo largo de cada vía según se requiera.

[0262] La Figura 6 detalla los pasos de separación y adsorción del proceso. El gasóleo oxidado (30) se bombea desde el depósito (29) de almacenamiento de gasóleo oxidado. Las sulfonas se extraen del gasóleo oxidado utilizando extracción líquido/líquido con el uso de acetonitrilo como extractante. El acetonitrilo (18) se suministra desde el depósito (17) de almacenamiento y se cuela en un filtro (2a) de tipo *strainer* dúplex antes de almacenarse en el depósito (31) de almacenamiento de acetonitrilo. El acetonitrilo se bombea desde el depósito (31) de almacenamiento y se combina con el gasóleo oxidado (30). El acetonitrilo (18) y el gasóleo oxidado (30) se mezclan a continuación a través de un mezclador (32) de tubería y un mezclador estático (33) incorporado en línea y a continuación se introducen en un separador (34). Se apreciará que el separador puede ser cualquier separador conocido tal como de tipo coalescente o centrífugo o electrostático. En esta realización, el acetonitrilo cargado con sulfona se separa del gasóleo mediante un coalescedor primario (34) de gasóleo/acetonitrilo. La corriente de gasóleo resultante se extrae adicionalmente con acetonitrilo (18) - nuevamente el acetonitrilo se combina con la corriente de gasóleo y se mezcla en un mezclador (35) de tubería seguido por un mezclador estático (36) incorporado en línea. El acetonitrilo (que contiene toda sulfona residual) se separa del gasóleo mediante un coalescedor secundario (37) de gasóleo/acetonitrilo.

[0263] La sulfona se separa del acetonitrilo separado mediante una centrifugadora (38) y el acetonitrilo se recicla y se devuelve al depósito (31) de almacenamiento de acetonitrilo para su uso posterior. Las sulfonas separadas se almacenan en un depósito (39) de almacenamiento de sulfonas para recogida de residuos. Alternativamente, las sulfonas separadas se someten a oxidación terciaria (descrita en la presente anteriormente) antes o después de una etapa de "pulido". Si la oxidación terciaria de las sulfonas resultantes se considera necesaria, como resultado de concentraciones más altas de azufre y/o mayores cantidades de materia prima, entonces la corriente de sulfona se alimenta a un Reactor de oxidación y se combina con hidróxido de sodio (aproximadamente 45%) a aproximadamente 75 ºC durante aproximadamente 8 minutos para permitir la oxidación completa o casi completa del componente de sulfona a sulfito de sodio. Los hidrocarburos aromáticos exentos de azufre (o bajos en azufre) resultantes de esta reacción se introducen en un separador donde los componentes de hidrocarburos aromáticos se separan de la solución de sulfito de sodio. Este separador puede ser de tipo coalescente o centrífugo o electrostático. Se puede adoptar la metodología de oxidación terciaria descrita en relación con las Figuras 2 y/ó 3.

[0264] El gasóleo sustancialmente exento de azufre que sale del coalescedor secundario (37) se somete a continuación a una etapa de "pulido". Como se ha expuesto en líneas generales anteriormente, la etapa de pulido consta de dos columnas cargadas (40 y 41) con adsorbente, aunque este número de columnas puede incrementarse sustancialmente en función del rendimiento del gasóleo a pulir. Una columna, o grupo de columnas está en modo de "adsorción" mientras que el otro está en modo de "desorción". En modo de adsorción, el gasóleo exento de azufre se dirige a la columna designada en ese instante como en modo de adsorción, que se carga con medios que consisten en un adsorbente conocido para aquellos versados en la materia. En consecuencia, la corriente de gasóleo sustancialmente exenta de azufre que sale del coalescedor secundario (37) de gasóleo/ACN se bombea a las columnas 1 (40) y 2 (41) de adsorción donde se eliminan cualesquiera sulfonas o agua remanentes usando un "adsorbente" en una columna. Se puede usar cualquiera de los absorbentes mencionados anteriormente. En esta realización, se usa el adsorbente "Attapugite" (o Tierra de Fuller) y el mismo está fácilmente disponible en Georgia, EE.UU.

[0265] El gasóleo que sale de la columna (40 y 41) de adsorción es un gasóleo con contenido ultrabajo de azufre (ULS) y este se almacena en un depósito (42) de almacenamiento de gasóleo ULS listo para su uso. Existe la posibilidad de que gasóleo fuera de especificación que sale del depósito (42) de almacenamiento se separe (43) y alimente al depósito (4) de almacenamiento de HS como se detalla en la Figura 4. El gasóleo que se envía desde las columnas (40 y 41) de adsorción mencionadas anteriormente al depósito (42) de almacenamiento de ULSD o bien puede enviarse al depósito de almacenamiento de ULSD principal del cliente o bien puede redirigirse de vuelta al depósito (4) de almacenamiento de gasóleo HS. El control de desvío se logra al monitorizar el nivel total de azufre y cuando este nivel supera 10 ppm, un sistema de control automático considera que el gasóleo está "fuera de especificación", momento en el cual el gasóleo fuera de especificación es rechazado y enviado de vuelta al depósito de almacenamiento de gasóleo HS para su reprocesado.

[0266] Se pueden posicionar varias válvulas (incluidas válvulas de cierre de seguridad y válvulas de aislamiento de seguridad) (6), bombas (7) y LIT's, PIT's, DPIT's y AIT's a lo largo de cada vía según se requiera.

[0267] Las tablas 10 y 11 muestran reducciones del nivel de azufre para el proceso de desulfuración descrito anteriormente.

Ejemplos: análisis de azufre

[0268] Se hicieron reaccionar Condensados de Gas Natural (NGC), hidrocarburos de gasóleo con alto contenido de azufre, combustible de aviación para turbinas y corrientes de Transmix/Gasóleo con un oxidante y se examinó su contenido de azufre antes y después del proceso de oxidación. El contenido de azufre inicial y final (antes y después del proceso de oxidación) se determinó usando un detector/analizador de Fluorescencia por Rayos X (XRF) sensible a azufre. Se enviaron muestras comparativas independientes a la SGS (Society Generale De Surveillance) para una medición total de azufre y la identificación de compuestos de azufre usando GC (Cromatografía de Gases) y SCD (detección por quimioluminiscencia de azufre). Las mediciones de laboratorio internas y de la SGS aguantan la comparación favorablemente. Los niveles de azufre se midieron utilizando métodos internacionales ASTM (por ejemplo, ASTM D5623 y D5453).

[0269] Se apreciará que pueden usarse cualesquiera otros métodos conocidos para medir el contenido de S.

[0270] En las Tablas 1 a 11 se proporcionan resultados.

Ejemplo 1 - Condensados de gas natural (NGC)

a) Oxígeno molecular como oxidante

[0271] Las especies de azufre en la fuente de Condensados de Gas Natural (NGC) eran densas en cuanto a electrones y, por lo tanto, se oxidaban fácilmente. Por consiguiente, no se requirió ningún catalizador/cocatalizador activo. El oxidante utilizado fue oxígeno molecular. El mecanismo de oxidación emula el de la oxidación que usa oxidantes primarios o secundarios o una combinación de los mismos: esto es una transferencia de electrones del azufre que son captados por el oxígeno, produciendo así sulfonas. Los resultados reales de la SGS (Society Generale De Surveillance) registrados con el uso de NGC se obtuvieron usando oxígeno molecular como oxidante seguido por extracción con IL/agua y técnicas de lavado/pulido de hidrocarburos con agua según se describe a continuación. La fuente del oxígeno fue oxígeno embotellado de pureza del 99%. El IL utilizado es tosilato de triisobutil (metil) fosfonio.

[0272] Se hizo circular una muestra de 18,9 litros (5 galones) de NGC desde un reactor de calentamiento de 26,5 litros (7 galones) a través de un eductor hasta una serie de 3 mezcladores estáticos incorporados en línea. Estos mezcladores, aunque no tan efectivos como el reactor de tipo columna agitada de contracorriente, sirvieron para mezclar la fase gaseosa (oxígeno) con la fase líquida de NGC. No se esperaba que la cinética del mezclado emulase la del reactor; por lo tanto, el tiempo de residencia fue de aproximadamente 65 minutos. El NGC se devolvió al reactor a través de los mezcladores estáticos.

[0273] El NGC se hizo circular a presión a aproximadamente 2. 1034 kPa (150 psi) y se calentó lentamente durante un período de 20 minutos hasta que el NGC alcanzó una temperatura de aproximadamente 65°C (149ºF). Cuando se alcanzó esta temperatura, se suministró una alimentación de oxígeno de aproximadamente el 95% de pureza al eductor. La alimentación se dosificó de manera que se inyectó una cantidad de aproximadamente 3 veces el requisito estequiométrico durante el espacio de tiempo de la oxidación. El oxígeno se expulsó a una velocidad que era aproximadamente el 50% del caudal de alimentación. Esta expulsión también permitió una presión diferencial suficiente sobre el eductor, manteniendo así una velocidad suficiente a través de los mezcladores estáticos para promover un mezclado óptimo de dos fases.

[0274] Al finalizar la fase de oxidación, el NGC se dejó enfriar a aproximadamente 40 ºC (104 ºF). Aproximadamente 100 ml de IL se calentaron a aproximadamente 40 ºC (104 ºF) y se adicionaron a una muestra de 250 ml de NGC. El contenido se mezcló minuciosamente con un agitador durante aproximadamente 1 minuto y se dejó sedimentar por gravedad. Durante este período, se vaporizó una pequeña cantidad de NGC pero el IL se había mezclado minuciosamente y se supuso que los compuestos de azufre oxidados estarían absorbidos en el IL.

[0275] Se retiró una muestra del NGC de la solución de dos fases y la misma a continuación se adicionó a un recipiente de separación. Se adicionó una cantidad igual de agua al NGC en el recipiente. El agua estaba a aproximadamente 35 ºC (95ºF) y esta mezcla de NGC y agua se agitó minuciosamente durante un minuto. La mezcla se dejó separar por gravedad durante aproximadamente 2 minutos, tras lo cual el NGC se extrajo a un nuevo recipiente. Se adicionó una cantidad equivalente de agua al NGC y se mezcló según el primer lavado con agua. El NGC tratado se embotelló y se envió para una medición de azufre total y la identificación de compuestos de azufre.

[0276] A continuación se supuso que (i) el azufre de la materia prima de NGC se habría convertido en sulfóxido y/o sulfona y (ii) que estos compuestos oxidados, al entrar en contacto con el IL, migran preferentemente a la fase IL del sistema bifásico y (iii) cualquier IL residual se habría separado del NGC, de tal manera que los compuestos de azufre se eliminarían del NGC.

[0277] El IL utilizado en el proceso de extracción se cargó con algo de materia orgánica que se consideró que era productos de oxidación de azufre aromáticos, ya que el IL se había oscurecido y después de la adición de agua

calentada a 40 °C (104 ºF) y una agitación vigorosa, una capa orgánica que contenía azufre se separó después de aproximadamente 30 segundos, desde la finalización de la agitación.

b) H_2O_2 catalizado como oxidante

[0278] La sustitución del oxidante usado en el punto a) anterior por peróxido de hidrógeno catalizado logró el mismo resultado. El peróxido de hidrógeno cuando se cataliza con un catalizador con control de velocidad controlada, como la combinación de tungstato de sodio dihidratado y ácido fosfórico (ácido fosfotúngstico), se descompone en radical OH/oxígeno singlete. Solo las especies de azufre ricas en electrones estaban presentes en esta materia prima de punto de ebullición muy bajo (36ºC) y, en consecuencia, solamente se usó un oxidante primario. La oxidación se logró utilizando peróxido de hidrógeno en descomposición y no se requirió el PTC concurrente debido a las especies de azufre densas en electrones mencionadas anteriormente. También se supone que el condensado muy ligero se oxidó fácilmente con el oxidante y el catalizador sin el PTC, ya que en la mayoría de los casos, durante el proceso de oxidación, resultó posible que el hidrocarburo estuviera en la fase gaseosa, con lo cual la transferencia de fase se convirtió en un factor no dominante en comparación con su requisito esencial cuando se oxidan corrientes de hidrocarburos más pesados que a la temperatura normal del proceso de oxidación está siempre en la fase líquida. Esto, así como la fácil oxidación de las especies de azufre, parece ser la razón por la cual el oxidante mencionado anteriormente por sí solo fue suficiente para oxidar los compuestos de azufre presentes.

[0279] Se utilizó el mismo protocolo y equipo de prueba que el usado en el punto a).

[0280] Se hizo circular una muestra de 18,9 litros (5 galones) de NGC desde un reactor de calentamiento de 26,5 litros (7 galones) a través de un eductor hasta una serie de 3 mezcladores estáticos incorporados en línea. Estos mezcladores, aunque no eran tan efectivos como el reactor de tipo columna agitada de contracorriente, sirvieron para mezclar el oxidante acuoso, que era peróxido de hidrógeno a una concentración del 30% junto con el catalizador moderador de descomposición tungstato de sodio dihidratado y el ácido fosfórico de grado reactivo, con la fase líquida de NGC. No se esperaba que la cinética del mezclado emulara la del reactor; por lo tanto, el tiempo de residencia fue de aproximadamente 80 minutos. El NGC se devolvió al reactor a través de los mezcladores estáticos.

[0281] El NGC se hizo circular a presión a aproximadamente 689,48 kPa (100 psi) y se calentó lentamente durante un período de 20 minutos hasta que el NGC alcanzó una temperatura de aproximadamente 65 ºC (149ºF). Cuando se alcanzó esta temperatura, el peróxido de hidrógeno acuoso se alimentó a través de una válvula estranguladora de aguja al eductor venturi. La alimentación se dosificó de manera que se inyectó una cantidad de aproximadamente 2,5 veces el requisito estequiométrico durante el período de oxidación inicial de 2 minutos y a continuación nuevamente tras un tiempo transcurrido de 20 minutos durante un período adicional de 2 minutos. La receta para el experimento fue la siguiente:

- Peróxido de hidrógeno a una concentración del 30% = 120 mls
- Tungstato de sodio dihidratado en solución (miscible con agua a aproximadamente 1 : 1,1) = 4,5 mls
- Ácido fosfórico grado de reactivo = 0,9 mls

[0282] Al completarse la fase de oxidación se dejó enfriar el NGC a aproximadamente 40 ºC (104ºF). Aproximadamente 100 mls de IL se calentaron a aproximadamente 40 ºC (104ºF) y se adicionaron a una muestra de 250 ml de NGC. El contenido se mezcló minuciosamente con un agitador durante aproximadamente 1 minuto y se dejó sedimentar por gravedad. Durante este período, se vaporizó una pequeña cantidad de NGC pero el IL se había mezclado minuciosamente y se supuso que los compuestos de azufre oxidados estarían absorbidos en el IL igual que el agua resultante de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

[0283] Se extrajo de la solución de dos fases una muestra de NGC y a continuación esta se adicionó a un recipiente de separación. Se adicionó una cantidad igual de agua al NGC en el recipiente. El agua estaba a aproximadamente 35 ºC (95ºF) y esta mezcla de NGC y agua se agitó minuciosamente durante un minuto. La mezcla se dejó separar por gravedad durante aproximadamente 2 minutos, tras lo cual el NGC se extrajo a un nuevo recipiente. Se adicionó una cantidad equivalente de agua al NGC y se mezcló según el primer lavado con agua.

[0284] A continuación se supuso que (i) el azufre de la materia prima de NGC se habría convertido en sulfóxido y/o sulfona y (ii) que estos compuestos oxidados, al entrar en contacto con el IL, migran preferentemente a la fase IL del sistema bifásico y (iii) cualquier IL residual se habría separado del NGC, de tal manera que los compuestos de azufre se eliminarían del NGC.

[0285] El IL utilizado en el proceso de extracción se cargó con algo de materia orgánica que se suponía que era productos de oxidación de azufre aromáticos, ya que el IL se había oscurecido y después de la adición de agua calentada a 40 ºC (104F) y una agitación vigorosa, una capa orgánica que contenía azufre se separó después de aproximadamente 30 segundos, desde la finalización de la agitación. El NGC tratado se centrifugó posteriormente, después de lo cual se sometió a prueba en un analizador de azufre total Spectro 2000 XRF. Este análisis detectó 9,8

ppm de azufre. Esta muestra no fue verificada independientemente por laboratorios de la SGS, por lo que no se suministran datos de verificación. La prueba se realizó para comparar el diferencial de eficacia entre el peróxido de hidrógeno catalizado y el oxígeno molecular. Se supuso que, en el momento de la prueba, debido a la naturaleza de los compuestos de azufre y el NGC esperado en fase gaseosa, ambas combinaciones de oxidantes funcionarían y que no se requeriría PTC.

[0286] Los resultados de la prueba para el Ejemplo 1 se proporcionan en las Tablas 1 a 3. La Tabla 1 proporciona una descomposición en componentes y la Tabla 2 proporciona un análisis de materia prima (especiación y azufre total) mientras que la Tabla 3 muestra resultados del NGC tratado.

[0287] Este ejemplo demuestra que el azufre del NGC se oxida con relativa facilidad debido a lo cual el inventor cree que son los compuestos de azufre de menor peso molecular que tienen especies más densas en electrones. Se sabe que los compuestos de azufre de mayor punto de ebullición migran a las corrientes de MW mayor, tales como el gasóleo, y estas especies son más resistentes a la oxidación. Debido a la relativa facilidad de oxidación del azufre en el NGC, no se requirió que el PTC influyese en la oxidación cuantitativa del azufre. No obstante, se cree que el PTC habría ayudado, pero no es absolutamente necesario en el caso de la oxidación de azufre en el hidrocarburo de fracción más ligera. El proceso dado a conocer en este documento pretende cubrir la eliminación de azufre de materiales de hidrocarburos que contienen azufre más complejos.

Ejemplo 2: Hidrocarburo de gasóleo transmix (H_2O_2 catalizado y cocatalizado)

[0288] Se hizo circular una muestra de 11,4 litros (3 galones) de hidrocarburo transmix a través de un reactor de mezcla de cavitación controlada que indujo calentamiento internamente en el reactor. La materia prima a temperatura ambiente se hizo circular durante aproximadamente 3 minutos, lo cual provocó un aumento de temperatura de 20°C (68ºF) ambiente a 70ºC (158ºF). Cuando la temperatura del hidrocarburo alcanzó 65-70 ºC, se introdujo peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado (peróxido de hidrógeno y ácido fosfotúngstico y PTC Ultra C) por medio de un eductor a través del cual el hidrocarburo fluyó a una presión de aproximadamente 138 kPa (20 psi). Después de aplicar el oxidante (peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado) al hidrocarburo a través de un Venturi y una válvula reguladora de aguja, el hidrocarburo/oxidante resultante se alimentó a un mezclador estático, incorporado en línea, motorizado directamente en la entrada de gasóleo del acceso del reactor mezclador incorporado en línea.

[0289] El hidrocarburo mezclado se hizo circular a través de un depósito de retención haciéndose reaccionar con el oxidante con una relación aproximadamente dos veces la estequiométrica sobre la base del contenido de azufre (molar) en la materia prima de hidrocarburos.

[0290] El hidrocarburo se hizo circular a través del sistema durante un período de tiempo de 60 minutos, lo cual equivalía a un tiempo de residencia acumulado de 5 minutos en un reactor de contracorriente usado típicamente. Se tomaron muestras a intervalos programados, aunque la muestra tomada al final del período de 60 minutos mencionado anteriormente se sometió al procedimiento de extracción con IL y al procedimiento de lavado/pulido con agua según se ha descrito en el procedimiento para desulfurar NGC.

[0291] Después del procedimiento de extracción con IL y lavado/pulido con agua, se tomó una muestra y se analizó usando un analizador de laboratorio Spectro XRF (Fluorescencia por Rayos X). Se envió una muestra comparativa independiente a la SGS (Society Generale De Surveillance) para una medición de azufre total y la identificación de compuestos de azufre. Las mediciones de laboratorio internas y de la SGS aguantaron la comparación de manera favorable, midiendo las internas (análisis por Spectro XRF) unas 5 ppm más que los datos de SGS.

[0292] Los resultados de las pruebas de esta materia prima de hidrocarburos Transmix y de hidrocarburos Transmix desulfurados se proporcionan en las Tablas 4 y 5.

Ejemplo 2a: Hidrocarburo de gasóleo transmix (H_2O_2 catalizado y cocatalizado)

[0293] Se hizo circular una muestra de 11,4 litros (3 galones) de hidrocarburo transmix a través de un reactor de mezcla de cavitación controlada que indujo calentamiento internamente en el reactor. La materia prima a temperatura ambiente se hizo circular durante aproximadamente 3 minutos, lo cual provocó un aumento de temperatura de 20°C (68ºF) ambiente a 70ºC (158ºF). Cuando la temperatura del hidrocarburo alcanzó 65 - 70 ºC, se introdujo peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado (peróxido de hidrógeno y ácido fosfotúngstico y PTC Ultra C) por medio de un eductor a través del cual el hidrocarburo fluyó a una presión de aproximadamente 138 kPa (20 psi). Después de aplicar el oxidante (peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado) al hidrocarburo a través de un Venturi y una válvula reguladora de aguja, el hidrocarburo/oxidante resultante se alimentó a un mezclador estático, incorporado en línea, motorizado directamente en la entrada de gasóleo del acceso del reactor mezclador incorporado en línea.

[0294] El hidrocarburo mezclado se hizo circular a través de un depósito de retención haciéndose reaccionar con el oxidante con una relación aproximadamente dos veces la estequiométrica sobre la base del contenido de azufre (molar) en la materia prima de hidrocarburos.

[0295] El hidrocarburo se hizo circular a través del sistema durante un período de tiempo de 60 minutos, lo cual equivalía a un tiempo de residencia acumulado de 5 minutos en un reactor de contracorriente usado típicamente. Se tomaron muestras a intervalos programados, aunque la muestra tomada al final del período de 60 minutos mencionado anteriormente se sometió al procedimiento de extracción líquido/líquido con acetonitrilo y al procedimiento de lavado/pulido con agua según se ha descrito en el procedimiento para desulfurar NGC.

[0296] Después del procedimiento de pulido y extracción con acetonitrilo, se tomó una muestra y la misma se analizó usando un analizador de laboratorio Spectro XRF (Fluorescencia por Rayos X). Se envió una muestra comparativa independiente a la SGS (Society Generale de Surveillance) para una medición de azufre total y la identificación de compuestos de azufre. Las mediciones de laboratorio internas y de SGS aguantaron la comparación de manera favorable, midiendo las internas (análisis por Spectro XRF) unas 5 ppm más que los datos de SGS.

[0297] Los resultados de la prueba de esta materia prima de hidrocarburos Transmix e hidrocarburos Transmix desulfurados fueron los mismos que los proporcionados en las tablas 4 y 5.

Ejemplo 3: Hidrocarburos de gasóleo de refinería

[0298] Se trató una muestra de hidrocarburos de refinería de 11,4 litros (3 galones). El procedimiento y la metodología y el equipo utilizados fueron idénticos a los descritos en la descripción de hidrocarburos Transmix mencionada anteriormente en el Ejemplo 2.

[0299] Los resultados de las pruebas de esta materia prima de hidrocarburos de refinería y de hidrocarburos de refinería desulfurados se proporcionan en las tablas 6 y 7.

Ejemplo 4: Combustible de aviación para turbinas

[0300] Se trató una muestra de combustible de aviación para turbinas de 11,4 litros (3 galones). El procedimiento y la metodología y el equipo utilizados fueron idénticos a los descritos en la descripción de hidrocarburos Transmix mencionada anteriormente en el Ejemplo 2. Los resultados de las pruebas de esta materia prima de combustible de aviación para turbinas y de combustible de aviación para turbinas desulfurado se proporcionan en las Tablas 8 y 9.

Ejemplo 5: Realización de acuerdo con las Figuras 4-6

[0301] Se ha descrito anteriormente en la presente un proceso para desulfurar una alimentación de Transmix/Gasóleo (gasóleo fraccionado de alimentación transmix), en referencia a las Figuras 4-6. La SGS (identificación de compuestos de azufre por GC y SCD) proporcionó un análisis de contenido de azufre total. El análisis de azufre para la alimentación de Transmix/Gasóleo antes de someterse al proceso se muestra en la Tabla 10. El análisis de azufre para el gasóleo ULS desulfurado después de la finalización del proceso se muestra en la Tabla 11. Por consiguiente, el proceso descrito en las Figuras 4-6 redujo con éxito el contenido de azufre de la alimentación de transmix/gasóleo de 271 ppm a 0 ppm según las normas ASTM D5623 y de 334ppm a 2 ppm según las normas ASTM D5453.

Resultados

[0302]

Tabla 1 Materia prima de NGC – análisis de hidrocarburos

Tipo de Grupo:	Total(%masa):	Total(%vol):
Parafinas:	36,910	38,348
I-parafinas:	44,299	45,624
Olefinas:	0,093	0,086
Naftenos:	13,222	11,489
Aromáticos:	2,699	2,044
C14+ Total:	2,757	2,391
Incógnitas Totales:	0,020	0,018
Total General:	100,000	100,000

Oxigenados:

Total:	0,000 (%masa)	0,000 (%vol)
Contenido Oxíg. Total:	0,000 (%masa)	

Aromáticos Multisustituidos: 0,211 (%masa) 0,160 (%vol)

Peso Molecular Medio: 78,627

Densidad Relativa: 0,643

Presión de vapor, RVP calc. (método EPA): 10,43 (psi a 100ºF)

Índice de Octano (calculado): 73,95

	IBP:	T10:	T50:	T90:	FB:
Punto Ebullición (est.):	31,10ºF	82,11ºF	96,91ºF	213,67ºF	488,6

Porcentaje Carbono: 84,060 **Porcentaje Hidrógeno:** 15,940

Índice de Bromo (calc.): 0,161

Tabla 2 Materia prima de NGC – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	**Concentración (ppm peso)**	
	como compuesto	**como azufre**
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	3,0	1,6
Metil Mercaptano (Metanotiol)	0,2	0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	7,1	3,7
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	0,4	0,2
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	3,1	1,3
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	3,0	1,1
sec-Butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	10,6	3,8
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	15,3	5,4
Tiofenol(VinilMercaptano)	0,7	0,2
Sulfuro de Metilo	66,2	34,2
Disulfuro de Carbono	7,9	6,7
Sulfuro de Etilmetilo	78,6	33,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Dimetilo	22,3	15,2
Disulfuro de Dietilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Dibutilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	<0,1	<0,1

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
3-Metil-Tiofeno	1,8	0,6
Tetrahidrotiofeno	1,3	0,5
2-Etil-Tiofeno	0,3	<0,1
Dimetiltiofeno total	356,4	101,9
3-Etil-Tiofeno	1,6	0,5
Trimetiltiofeno Total	554,7	140,9
Tetrametiltiofeno Total	147,6	33,8
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	1,0	0,2
Metilbenzotiofeno	89,6	19,4
Dimetilbenzotiofeno	7,8	1,5
Feniltiofeno	2,0	0,4
Trimetilbenzotiofeno	1,1	0,2
Tetrametilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
DIBENZOTIOFENO	<0,1	<0,1
Metildibenzotiofeno	0,5	<0,1
Etildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
4,6 Dimetildibenzotiofeno	0,1	<0,1
Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Trimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Compuestos de Azufre no Identificados	107,1	25,6
Azufre Total		
432,0 PPM PESO		

Tabla 3: NGC – Desulfurado – análisis de azufre – muestra 2

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	0,2	0,1
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,1	<0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
sec-butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	<0,1	<0,1
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	2,8	2,3
Sulfuro de Etilmetilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Sulfuros	<0,1	<0,1
Disulfuro de metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de etilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de sec-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	4,0	0,7
Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
3-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Tetrahidro tiofeno	<0,1	<0,1

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
2-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Dimetiltiofeno total	<0,1	<0,1
3-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Trimetiltiofeno Total	<0,1	<0,1
Bromotiofeno	<0,1	<0,1
Tetrametiltiofeno Total	<0,1	<0,1
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	<0,1	<0,1
Metilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Dimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Feniltiofeno	<0,1	<0,1
Trimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Tetrametilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
DIBENZOTIOFENO	<0,1	<0,1
Metildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Etildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
4,6 Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Otro Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Compuestos de Azufre no Identificados	7,0	1,7
Azufre Total		
4,8 PPM PESO		

Tabla 4: Materia Prima de Hidrocarburos de Gasóleo Transmix – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	<0,1	<0,1
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,1	<0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
sec-butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	0,9	0,3
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilmetilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Dimetilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Dietilo	0,4	0,2
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Dibutilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	35,6	6,1
Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
3-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Tetrahidrotiofeno	<0,1	<0,1
2-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Dimetiltiofeno total	5,4	1,6
3-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Trimetiltiofeno Total	46,9	11,9
Tetrametiltiofeno Total	167,4	38,3
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	22,4	5,4

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Metilbenzotiofeno	309,7	67,1
Dimetilbenzotiofeno	580,7	114,9
Feniltiofeno	72,1	14,4
Trimetilbenzotiofeno	417,2	76,0
Tetrametilbenzotiofeno	8,0	1,3
DIBENZOTIOFENO	7,9	1,4
Metildibenzotiofeno	8,1	1,3
Etildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
4,6 Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Otro Dimetildibenzotiofeno	7,2	1,1
Trimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Compuestos de Azufre no Identificados	274,9	65,7
Azufre Total		
407,0 PPM PESO		

Tabla 5: Hidrocarburo de Gasóleo Transmix – desulfurado – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	<0,1	<0,1
Metil Mercaptano (Metanotiol)	0,8	0,5
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	0,4	0,2
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	2,5	0,9
sec-Butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	<0,1	<0,1
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilmetilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Dimetilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Dietilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Dibutilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	0,6	0,1
Tiofeno	0,5	0,2
2-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
3-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Tetrahidro tiofeno	0,5	0,2
2-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Dimetiltiofeno total	<0,1	<0,1
3-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Trimetiltiofeno Total	<0,1	<0,1
Tetrametiltiofeno Total	0,6	0,1
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	<0,1	<0,1
Metilbenzotiofeno	2,9	0,6
Dimetilbenzotiofeno	2,6	0,5
Feniltiofeno	<0,1	<0,1
Trimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Tetrametilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
DIBENZOTIOFENO	<0,1	<0,1

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Metildibenzotiofeno	5,3	0,9
Etildibenzotiofeno	4,4	0,7
4,6 Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Trimetildibenzotiofeno	20,6	2,9
Compuestos de Azufre no Identificados	5,7	1,4
Azufre Total		
9,2 PPM PESO		

Tabla 6: Materia Prima de Hidrocarburos de Gasóleo de Refinería – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	7,2	3,9
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,1	<0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
sec-Butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	9,7	2,8
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	3,0	2,5
Sulfuro de Etilmetilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Dimetilo	48,8	33,2
Disulfuro de Dietilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Dibutilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	363,3	62,5
Tiofeno	3,9	1,5
2-Metil-Tiofeno	4,6	1,5
3-Metil-Tiofeno	3,8	1,3
Tetrahidrotiofeno	<0,1	<0,1
2-Etil-Tiofeno	1,6	0,5
Dimetiltiofeno total	12,6	3,6
3-Etil-Tiofeno	4,4	1,3
Trimetiltiofeno Total	63,0	16,0
Tetrametiltiofeno Total	108,9	24,9
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	826,7	197,6
Metilbenzotiofeno	3210,7	695,7
Dimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Feniltiofeno	1810,9	362,7
Trimetilbenzotiofeno	3973,8	724,1
Tetrametilbenzotiofeno	892,5	150,6
DIBENZOTIOFENO	1199,5	208,9
Metildibenzotiofeno	1759,1	284,8
Etildibenzotiofeno	385,1	58,2
4,6 Dimetildibenzotiofeno	397,2	60,1
Dimetildibenzotiofeno	1684,4	254,7
Trimetildibenzotiofeno	443,6	62,9
Compuestos de Azufre no Identificados	3264,6	780,1

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Azufre Total		
3996,0 PPM PESO		

Tabla 7: Hidrocarburo de Gasóleo de Refinería – desulfurado – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	1,3	0,7
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,1	<0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
sec-butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	<0,1	<0,1
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilmetilo	0,2	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de sec-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	0,9	0,2
Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
3-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	0,3	<0,1
Metilbenzotiofeno	7,2	1,6
Dimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Feniltiofeno	<0,1	<0,1
Trimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Tetrametilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
DIBENZOTIOFENO	<0,1	<0,1
Metildibenzotiofeno	7,2	1,2
Etildibenzotiofeno	33,5	5,1
Dimetildibenzotiofeno	5,7	0,9
Trimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Compuestos de Azufre no Identificados	2,0	0,5
Azufre Total		
10,0 PPM PESO		

Tabla 8: Materia Prima de Combustible de Aviación para Turbinas – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	<0,1	<0,1
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,1	<0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
sec-butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	3,3	1,0
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilmetilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Sulfuros	<0,1	<0,1
Disulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de sec-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Butilo	39,2	14,1
Sulfuro de Fenilo	154,6	26,6
Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Metil-Tiofeno	0,4	0,1
3-Metil-Tiofeno	0,3	0,1
Tetrahidrotiofeno	0,2	<0,1
2-Etil-Tiofeno	2,2	0,6
Dimetiltiofeno total	13,7	3,9
3-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Trimetiltiofeno Total	262,4	66,7
Bromotiofeno	<0,1	<0,1
Tetrametiltiofeno Total	603,1	137,9
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	66,7	15,9
Metilbenzotiofeno	1431,8	310,3
Dimetilbenzotiofeno	1882,1	372,3
Feniltiofeno	274,9	55,1
Trimetilbenzotiofeno	2040,7	371,8
Tetrametilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
DIBENZOTIOFENO	49,7	8,7
Metildibenzotiofeno	39,3	6,4
Etildibenzotiofeno	3,0	0,5
4,6 Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Otro Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Compuestos de Azufre no Identificados	527,2	126,0
Azufre Total		
1518,0 PPM PESO		

Tabla 9: Combustible de Aviación para Turbinas – desulfurado – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,1	<0,1
Sulfuro de Carbonilo	0,4	0,2
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,1	<0,1
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,1	<0,1
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,1	<0,1
sec-butil Mercaptano (1-Metil-1-Propanotiol)	0,3	0,1

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,1	<0,1
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,1	<0,1
Tiofenol(VinilMercaptano)	<0,1	<0,1
Sulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Carbono	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilmetilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Sulfuros	<0,1	<0,1
Disulfuro de Metilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de Etilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de sec-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Disulfuro de n-Butilo	<0,1	<0,1
Sulfuro de Fenilo	<0,1	<0,1
Tiofeno	<0,1	<0,1
2-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
3-Metil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Tetrahidrotiofeno	<0,1	<0,1
2-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Dimetiltiofeno Total	<0,1	<0,1
3-Etil-Tiofeno	<0,1	<0,1
Trimetiltiofeno Total	0,3	<0,1
Bromotiofeno	<0,1	<0,1
Tetrametiltiofeno Total	0,3	<0,1
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	<0,1	<0,1
Metilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Dimetilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
Feniltiofeno	<0,1	<0,1
Trimetilbenzotiofeno	43,8	8,0
Tetrametilbenzotiofeno	<0,1	<0,1
DIBENZOTIOFENO	<0,1	<0,1
Metildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Etildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
4,6 Dimetildibenzotiofeno	<0,1	<0,1
Otro Dimetildibenzotiofeno	1,0	0,1
Compuestos de Azufre no Identificados	2,2	0,5
Azufre Total		
9,0 PPM PESO		

Tabla 10: Materia Prima de Gasóleo/Transmix – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,10	<0,10
Sulfuro de Carbonilo	0,8	0,43
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,10	<0,10
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,10	<0,10
Sulfuro de Dimetilo	<0,10	<0,10
Disulfuro de Carbono	<0,10	<0,10
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,10	<0,10
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	1,3	0,47
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,10	<0,10
Sulfuro de Etilmetilo	<0,10	<0,10
sec-Butil Mercaptano (2-Butanotiol)	<0,10	<0,10
Tiofeno	<0,10	<0,10

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,10	<0,10
Sulfuro de Dietilo	<0,10	<0,10
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,10	<0,10
Disulfuro de Dimetilo (DMDS)	0,4	0,26
2-Metil-Tiofeno	<0,10	<0,10
3-Metil-Tiofeno	0,8	0,25
Tetrahidrotiofeno	<0,10	<0,10
Pentanotiol	<0,10	<0,10
2-Etil-Tiofeno	1,8	0,52
Disulfuro de Dietilo	1,0	0,53
Tiofenol (Fenil Mercaptano)	5,4	1,56
Sulfuro de n-Butilo	<0,10	<0,10
Dimetiltiofeno Total	71,5	20,44
Trimetiltiofeno Total	98,8	25,11
Tetrametiltiofeno Total	223,4	51,08
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	14,1	3,38
Metilbenzotiofeno	459,2	99,50
Dimetilbenzotiofeno	111,5	22,05
Trimetilbenzotiofeno	137,5	25,06
Tetrametilbenzotiofeno	46,0	7,77
Sulfuro de Fenilo	7,9	1,35
Dibenzotiofeno	10,5	1,82
Metildibenzotiofeno y más pesados	60,7	9,83
271 ppm peso	**Azufre Total según ASTM D56223**	
334 ppm peso	**Azufre Total según ASTM D5453**	

Tabla 11: Materia Prima de Gasóleo/Transmix – desulfurado – análisis de azufre

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Sulfuro de Hidrógeno	<0,10	<0,10
Sulfuro de Carbonilo	<0,10	<0,10
Metil Mercaptano (Metanotiol)	<0,10	<0,10
Etil Mercaptano (Etanotiol)	<0,10	<0,10
Sulfuro de Dimetilo	<0,10	<0,10
Disulfuro de Carbono	<0,10	<0,10
Isopropil Mercaptano (2-Propanotiol)	<0,10	<0,10
tert-Butil Mercaptano (2-Metil-2-Propanotiol)	<0,10	<0,10
n-Propil Mercaptano (1-Propanotiol)	<0,10	<0,10
Sulfuro de Etilmetilo	<0,10	<0,10
sec-Butil Mercaptano (2-Butanotiol)	<0,10	<0,10
Tiofeno	<0,10	<0,10
isobutil Mercaptano (2-Metil-1-Propanotiol)	<0,10	<0,10
Sulfuro de Dietilo	<0,10	<0,10
n-Butil Mercaptano (1-Butanotiol)	<0,10	<0,10
Disulfuro de Dimetilo (DMDS)	<0,10	<0,10
2-Metil-Tiofeno	<0,10	<0,10
3-Metil-Tiofeno	<0,10	<0,10
Tetrahidrotiofeno	<0,10	<0,10
Pentanotiol	<0,10	<0,10
2-Etil-Tiofeno	<0,10	<0,10
Disulfuro de Dietilo	<0,10	<0,10
Tiofenol (Fenil Mercaptano)	<0,10	<0,10
Sulfuro de n-Butilo	<0,10	<0,10
Dimetiltiofeno total	<0,10	<0,10
Trimetiltiofeno Total	<0,10	<0,10

Compuestos de Azufre	Concentración (ppm peso)	
	como compuesto	como azufre
Tetrametiltiofeno Total	<0,10	<0,10
Benzo[b]Tiofeno (Tianafteno)	<0,10	<0,10
Metilbenzotiofeno	<0,10	<0,10
Dimetilbenzotiofeno	<0,10	<0,10
Trimetilbenzotiofeno	<0,10	<0,10
Tetrametilbenzotiofeno	<0,10	<0,10
Sulfuro de Fenilo	<0,10	<0,10
Dibenzotiofeno	<0,10	<0,10
Metildibenzotiofeno y más pesados	<0,10	<0,10
2 ppm-peso Azufre Total según ASTM D5453 **0 ppm-peso Azufre Total según ASTM D5623** **Nota: Las 2 ppm de Azufre son de componentes de Azufre que no están en nuestra calibración D5623.**		

Argumentación de los resultados de las pruebas

[0303] Condensado de Gas Natural que contenía un nivel de S total de 432 ppm (Tabla 2) se desulfuró con éxito a un nivel de S total de 4,8 ppm (véase la Tabla 3). La cinética de la reacción es susceptible de optimizarse y difiere según el reactor de oxidación utilizado para dicha reacción de oxidación. Está comprobado empíricamente que el tiempo de residencia de la Columna Agitada Multietapa es similar a la emulación que usa Mezcladores Estáticos, que son ambos sustancialmente diferentes a las opciones antes mencionadas de los Reactores de Cizalladura Pelicular o de Cavitación. La reacción requiere menos tiempo de residencia en estos reactores de tipo PI (intensificación de procesos), principalmente debido a una transferencia de masa superior.

[0304] Hidrocarburo de gasóleo transmix que contenía un nivel de S total de 407 ppm (véase la Tabla 4) se desulfuró con éxito a un nivel de S total de 9,2 ppm (véase la Tabla 5). La cinética de la reacción se asemeja al tiempo de residencia y a la transferencia de masa antes mencionados según el Condensado de Gas Natural.

[0305] Hidrocarburo de gasóleo de refinería que contenía un nivel de S total de 3996 ppm (Tabla 6) se desulfuró con éxito a un nivel de S total de 10 ppm (Tabla 7). La cinética de la reacción se asemeja al tiempo de residencia y a la transferencia de masa antes mencionados según el Condensado de Gas Natural.

[0306] Combustible de aviación para turbinas que contenía un nivel de S total de 1518 ppm (Tabla 8) se desulfuró con éxito a un nivel de S total de 9 ppm (Tabla 9). La cinética de la reacción se asemeja al tiempo de residencia y a la transferencia de masa antes mencionados según el Condensado de Gas Natural.

[0307] Alimentación de transmix/gasóleo (Ejemplo 5) que contenía un nivel de S total de 271 ppm (Tabla 10) se desulfuró con éxito a un nivel total de 0 ppm (Tabla 11) de acuerdo con las normas ASTM D5623 y de 334 ppm (Tabla 10) a 2 ppm (Tabla 11) según las normas ASTM D5453.

[0308] Aquellos versados en la materia apreciarán que se pueden aplicar numerosas variaciones y/o modificaciones según se muestra en las realizaciones específicas sin desviarse del alcance de la invención que se define en las reivindicaciones. Por lo tanto, las presentes realizaciones deben considerarse en todos sus aspectos como ilustrativas y no restrictivas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para reducir el contenido de azufre de un material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre, comprendiendo el proceso:

a) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos con uno o más oxidantes primarios para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado primario tal que el oxidante primario oxida los compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona,
en donde el oxidante primario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en N-cloroimida, ácido hipobromoso, agua oxidante electrolizada y peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado; y
b) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario con un oxidante secundario para proporcionar un material de hidrocarburos oxidado secundario, en el que el oxidante secundario se selecciona de uno o más del grupo que consiste en radicales hidroxilo, ferrato líquido (hierro VI), dióxido de cloro y ácido hipofluoroso/disolvente líquido polar, de tal manera que el oxidante secundario oxida compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona; y
c) hacer entrar en contacto el material de hidrocarburos oxidado primario y secundario con un extractante para permitir que por lo menos una parte de los compuestos de sulfóxido y/o sulfona se extraiga en el extractante con el fin de aportar una corriente de sulfóxido y/o sulfona y una corriente de hidrocarburos baja en azufre; y
d) hacer entrar en contacto la corriente de sulfóxido y/o sulfona con un oxidante terciario para aportar una corriente de sulfito acuosa y una corriente de hidrocarburos aromáticos baja en azufre, en donde el oxidante terciario oxida compuestos de sulfona y/o sulfóxido a compuestos de sulfito; y
e) separar la corriente de sulfóxido y/o sulfona con respecto a la corriente de hidrocarburos baja en azufre, y

cuando el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado, es peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos.

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado por catalizadores homogéneos o heterogéneos, que incluyen catalizadores seleccionados del grupo que incluye metales de transición, metales nobles y catalizadores de control de la velocidad de degradación; y cocatalizado por un Catalizador de Transferencia de Fase (PTC), preferentemente en donde el catalizador es ácido fosfotúngstico o un catalizador heterogéneo, además preferentemente

en donde el PTC es una sal de amonio cuaternario, todavía más preferentemente en donde la sal de amonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en hidrogenosulfatos de amonio cuaternario; cloruro de metiltrialquil(C_8-C_{10})amonio; y sales de N-Metil-N,N-dioctiloctano-1-amonio, todavía más preferentemente en donde el hidrogenosulfato de amonio cuaternario es un tri-C_{8-10}alquilmetil, hidrogenosulfato.

3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el extractante es un disolvente de extracción polar seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, DMF, DMSO, metanol, agua, salmuera y furfural o un líquido iónico (IL), preferentemente en donde el extractante es acetonitrilo.

4. Proceso según la reivindicación 1, en el que el material de hidrocarburos que contiene compuestos de azufre tiene una masa de azufre superior a 1000 ppm.

5. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante primario es N-cloroimida, preferentemente

en el que la N-cloroimida se prepara mediante reacción de hipoclorito de sodio, agua y una imida, además preferentemente

i) en el que la imida es ácido cianúrico, y/o
ii) en el que se prepara N-cloroimida *in situ*.

6. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante primario es ácido hipobromoso, preferentemente

en el que el ácido hipobromoso se prepara *in situ* mediante electrólisis de bromuro de hidrógeno en agua.

7. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante primario es agua oxidante electrolizada.

8. Proceso según la reivindicación 1, en el que el material de hidrocarburos se hace entrar en contacto con el oxidante primario en por lo menos una cantidad estequiométrica para la conversión de compuestos de azufre a compuestos de sulfóxido y/o sulfona.

9. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante secundario se hace entrar en contacto con el material de hidrocarburos oxidado primario o el material de hidrocarburos a una temperatura inferior a 35ºC, y a una presión inferior a 700 kPa, y durante un periodo de tiempo en el intervalo de 30 segundos a 10 minutos.

10. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante secundario es dióxido de cloro, en forma de una solución en agua estabilizada que tiene un contenido de dióxido de cloro en el intervalo de 3000 ppm (0,3%) a 8000 ppm (0,8%).

11. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante secundario es ácido hipofluoroso en acetonitrilo, preparado mediante el burbujeo de una mezcla gaseosa que comprende flúor y nitrógeno en acetonitrilo líquido para formar $HOF.CH_3CN$, en donde la concentración de flúor mezclado (*mixed*) con nitrógeno no supera el 20% en peso de flúor mezclado (*blended*) con el nitrógeno.

12. Proceso de la reivindicación 1, en el que el extractante es un disolvente de extracción polar seleccionado del grupo que consiste en acetonitrilo, DMF, DMSO, metanol, agua, salmuera y furfural o un líquido iónico (IL).

13. Proceso de la reivindicación 1, en el que se usa un proceso de extracción líquido/líquido o de adsorción por intercambio de iones para extraer los compuestos de sulfona/sulfóxido.

14. Proceso según la reivindicación 1, en el que el material de hidrocarburos oxidado primario y/o secundario obtenido a partir de la etapa a) y/o la etapa c) se lava con agua.

15. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante terciario es una solución cáustica, seleccionada del grupo consistente en:

i) hidróxido de sodio,
ii) hidróxido de potasio y
iii) radicales hidroxilo.

16. Proceso según la reivindicación 1, en el que el oxidante terciario es hidróxido de sodio y se forma una solución de sulfito de sodio acuosa, preferentemente en el que la solución de hidróxido de sodio está en una concentración de 30-60%.

17. Proceso según la reivindicación 16, en el que el oxidante terciario es radicales hidroxilo de tal manera que tras la adición de agua, se forma ácido sulfúrico, preferentemente en el que la relación estequiométrica de radicales hidroxilo con respecto a sulfona/sulfóxido está en el intervalo de 1:1 a 4:1.

18. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la corriente de hidrocarburos baja en azufre y el compuesto aromático bajo en azufre se combinan y reciclan como combustible de hidrocarburos bajo en azufre.

19. Proceso según la reivindicación 1,

en el que el oxidante primario es peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado y en el que el peróxido de hidrógeno catalizado y cocatalizado es peróxido de hidrógeno catalizado por ácido fosfotúngstico o un catalizador heterogéneo y cocatalizado con un catalizador de transferencia de fase (PTC) que comprende una sal de amonio cuaternario; y

en el que el proceso comprende además:

f) hacer entrar en contacto la corriente de hidrocarburos baja en azufre obtenida en la etapa c) con un adsorbente para eliminar compuestos de azufre residuales de la corriente de hidrocarburos baja en azufre (LSD) con el fin de proporcionar una corriente de hidrocarburos con contenido ultrabajo de azufre (ULSD), preferentemente

i) en el que el adsorbente se selecciona de adsorbentes físicos o fisicoquímicos, zeolita Y, carbón activado y Estructuras Óxido Metálicas (MOF), o
ii) en el que, tras la etapa f), el absorbente cargado se regenera/purga usando desagregación con N_2 por calentamiento para desorber compuestos de azufre del adsorbente.

20. Proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente de hidrocarburos baja en azufre (LSD) se pule usando adsorbentes que incluyen MOF (Estructuras Orgánico Metálicas), ($C_{18}H_6Cu_3O_{12}$) – Cobre Benceno-1,3,5-Tricarboxilato, grupo de adsorbentes del tipo Adsorbente de Purificación de Óxido Metálico, $CuCl_2$MIL-47 MOF, Zeolita Y, Quitosano de Impresión Molecular o Carbón Activado.

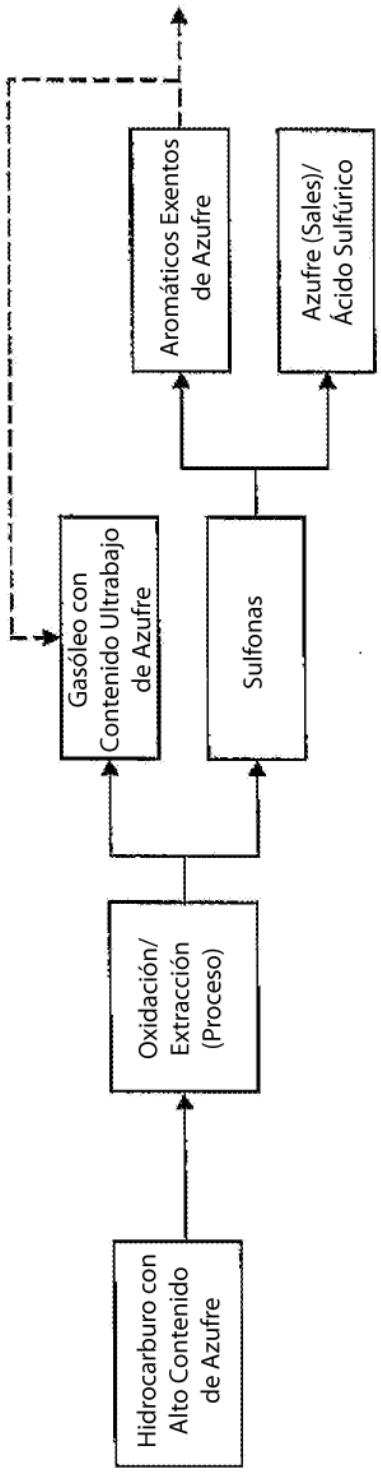
Hidrocarburo con Alto Contenido de Azufre
Oxidación/ Extracción (Proceso)
Gasóleo con Contenido Ultrabajo de Azufre
Sulfonas
Aromáticos Exentos de Azufre
Azufre (Sales)/ Ácido Sulfúrico

FIG. 1

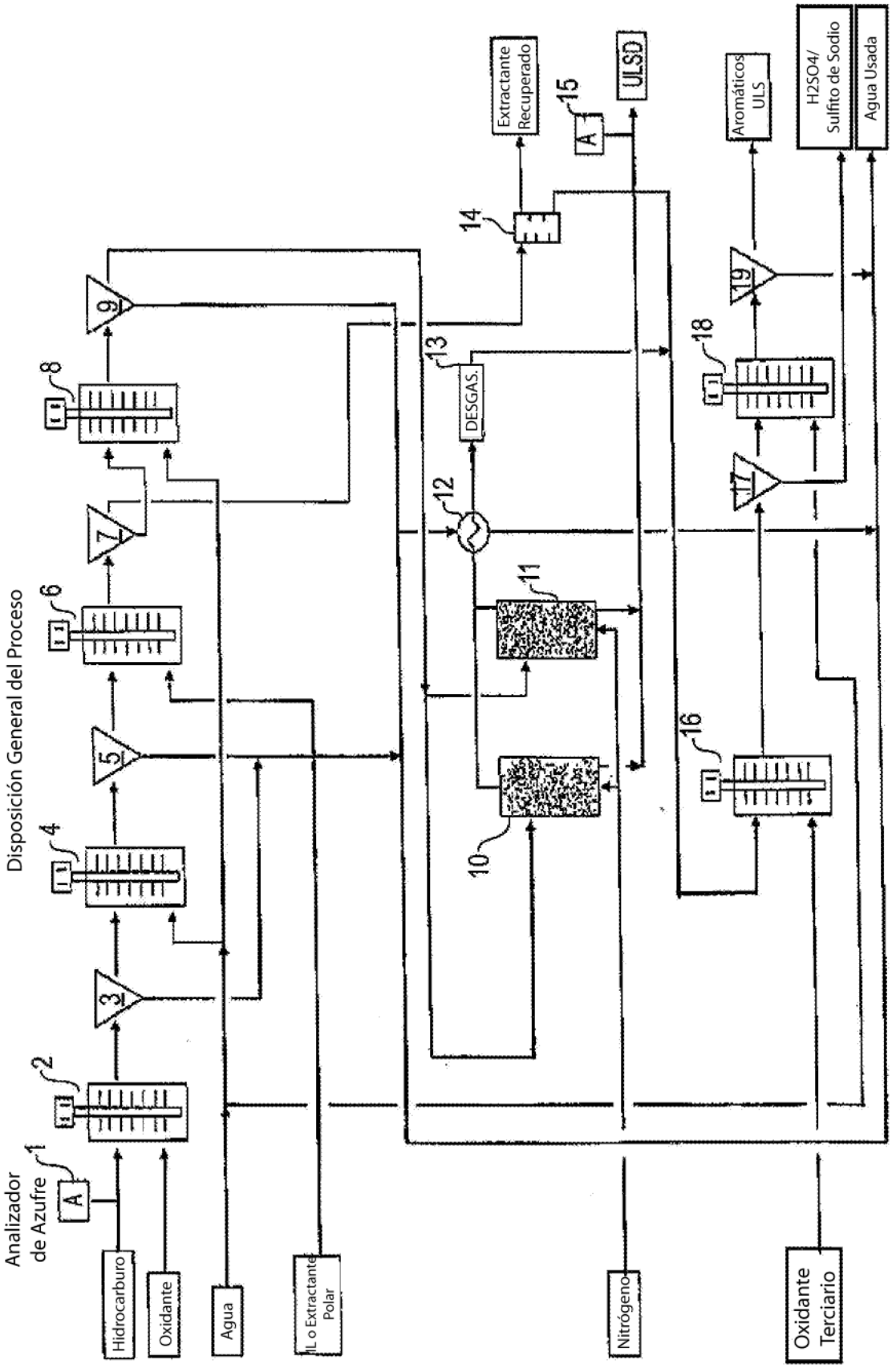
Disposición General del Proceso
Analizador de Azufre
Hidrocarburo
Oxidante
Agua
IL o Extractante Polar
Nitrógeno
Oxidante Terciario
DESGAS.
Extractante Recuperado
ULSD
Aromáticos ULS
H2SO4/ Sulfito de Sodio
Agua Usada
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19

FIG. 2

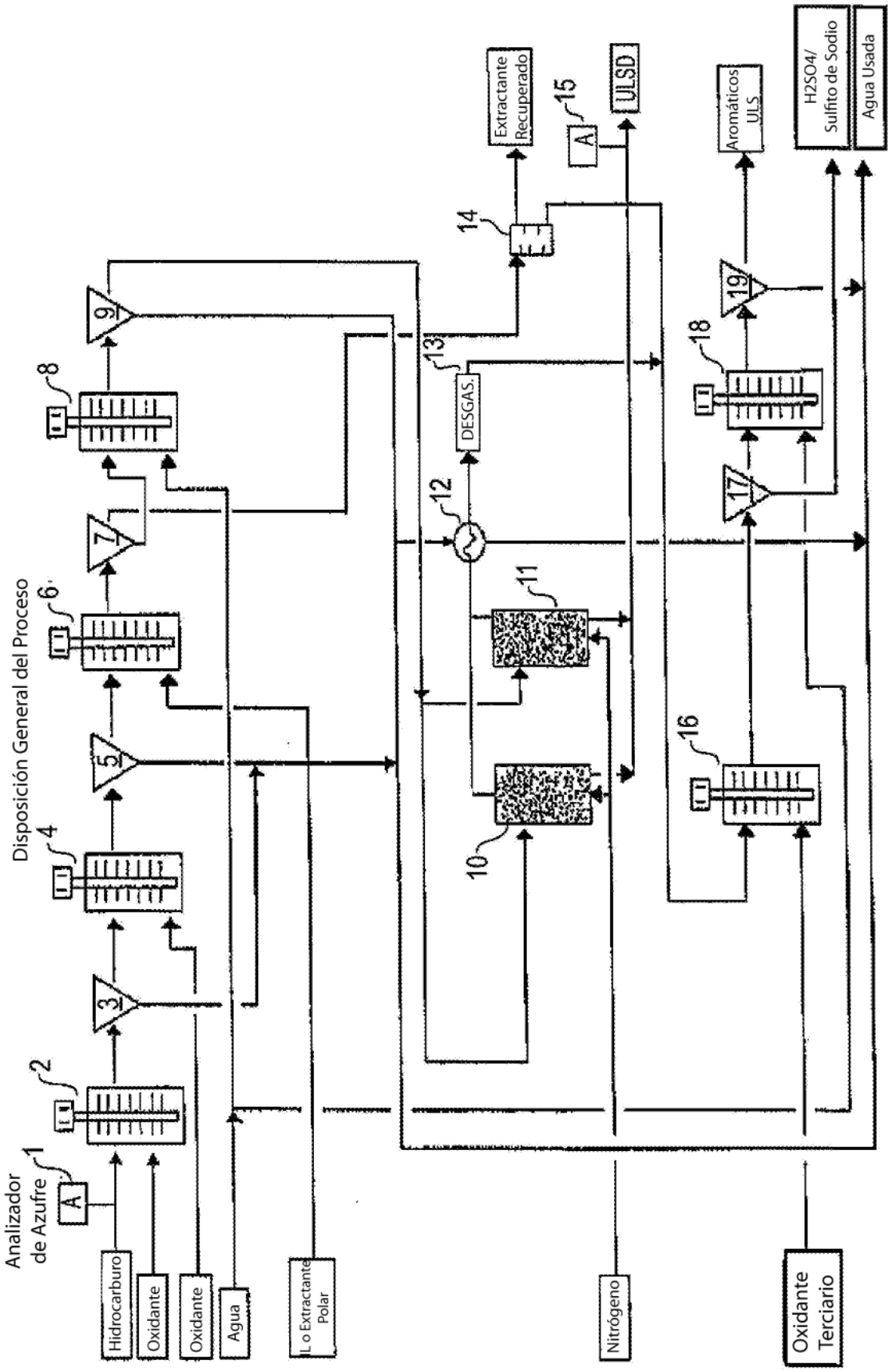
Disposición General del Proceso
Analizador de Azufre
A
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
DESGAS.
14
15
16
17
18
19
Hidrocarburo
Oxidante
Oxidante
Agua
L o Extractante Polar
Nitrógeno
Oxidante Terciario
Extractante Recuperado
ULSD
Aromáticos ULS
H2SO4/ Sulfito de Sodio
Agua Usada

FIG. 3

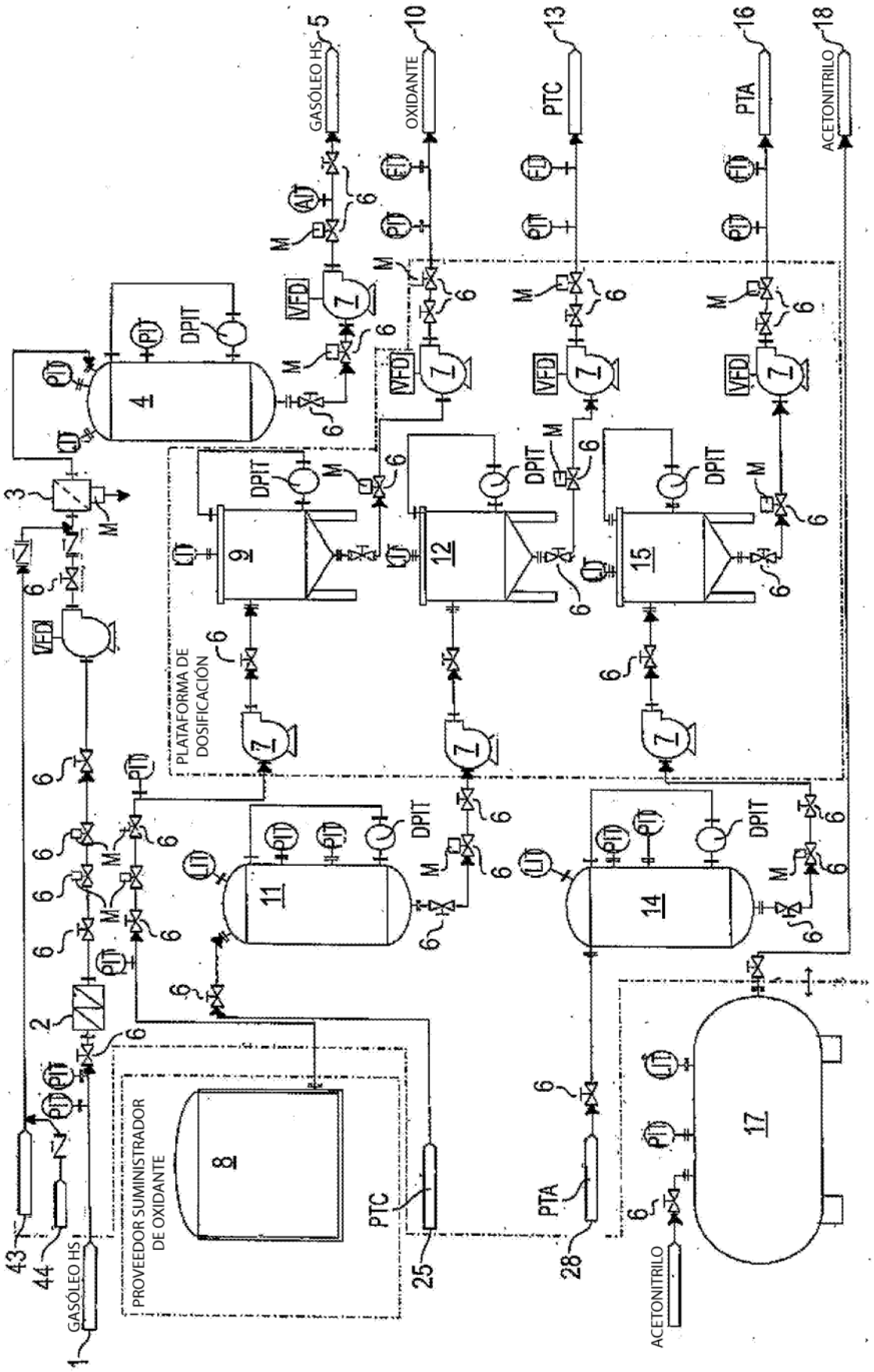
GASÓLEO HS
OXIDANTE
PTC
PTA
ACETONITRILO
PLATAFORMA DE DOSIFICACIÓN
PROVEEDOR SUMINISTRADOR DE OXIDANTE
DPIT
VFD
PIT
LIT
FIT
AIT
M

FIG. 4

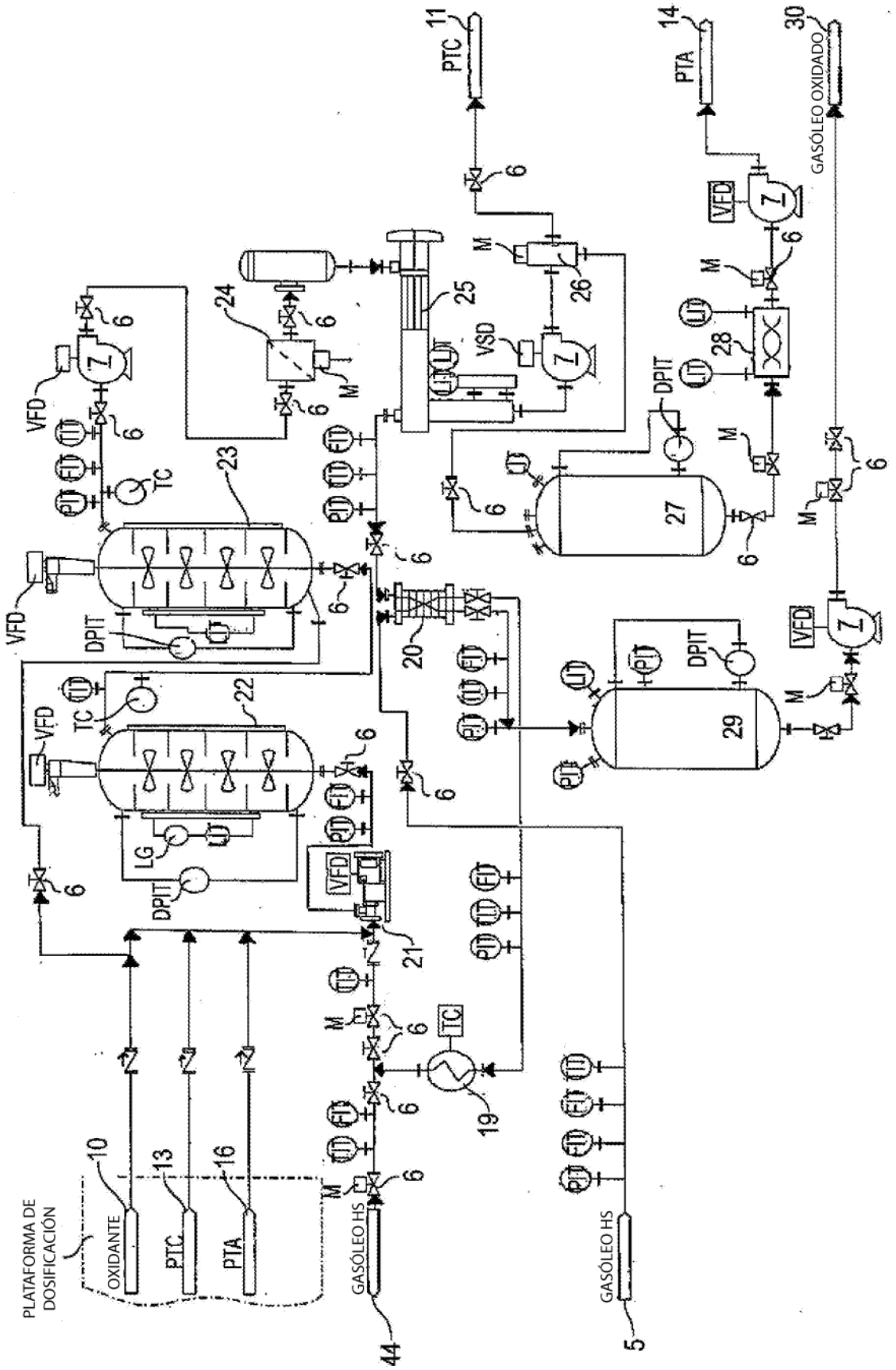
PLATAFORMA DE DOSIFICACIÓN
OXIDANTE
PTC
PTA
GASÓLEO HS
GASÓLEO HS
GASÓLEO OXIDADO
VFD
DPIT
TC
LG
VSD
10
13
16
44
5
11
14
30
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
6
M

FIG. 5

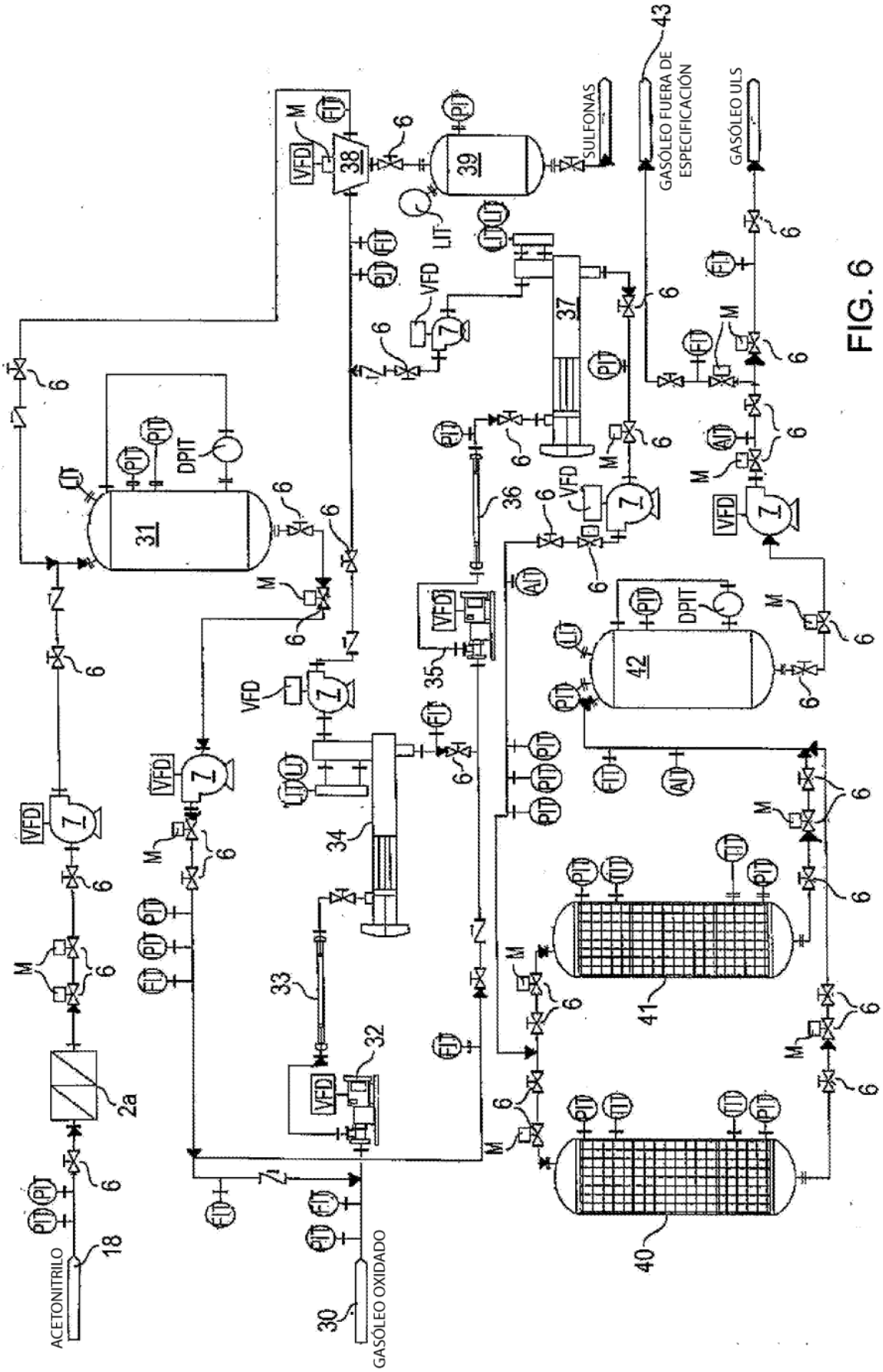
ACETONITRILO
18
2a
GASÓLEO OXIDADO
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
GASÓLEO FUERA DE ESPECIFICACIÓN
GASÓLEO ULS
SULFONAS
LIT
DPIT
VFD
M
6

FIG. 6