

22-119

P.- 14.338

Case 805

22-119



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY., entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA REFINAR UN DESTILADO ACIDO DE HIDROCARBURO"

=====

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la refinación (en el sentido de eliminación de compuestos de azufre) de destilados ácidos de hidrocarburos.



227119

5 Uno de los métodos para refinar un destilado ácido de hidrocarburos y en especial de la gasolina procedente de cracking, es conocido con el nombre de procedimiento de "refinación con inhibidor" que implica el empleo de un compuesto de fenileno-diamina u otro inhibidor que posea también la propiedad de llevar a cabo la refinación de los destilados de hidrocarburos. El presente invento está encaminado a perfeccionar tal procedimiento de refinación con inhibidor.

10 De acuerdo con el presente invento, el procedimiento comprende la puesta en contacto de un destilado ácido de hidrocarburos, en presencia de un agente oxidante, con un agente de refinación con inhibidor y con una sal de una amina y de un ácido carboxílico.

15 En una realización específica del presente invento, la gasolina ácida procedente del cracking es refinada poniendola en contacto, en presencia del aire, con un inhibidor de fenileno-diamina y con una sal de una poliamina, alquilénica y de un ácido carboxílico polibásico.

20 Una ventaja inesperada é importante del procedimiento de este invento, es el considerable acortamiento del período de tiempo en que se lleva a cabo la refinación de los destilados ácidos de hidrocarburos y
25 que es de importancia para el refinador. Por ejemplo, es necesario frecuentemente transportar o utilizar el destilado tan pronto como sea posible, debido a la falta de



227119

capacidad de almacenamiento o con el fin de ajustarse a programas de embarque o por otras razones y el refinador no puede permitirse esperar hasta que haya pasado el suficiente tiempo para que el destilado se haya corregido.

5 Otra ventaja del procedimiento del presente invento, es que la sal de una amina y del ácido carbónico, sirve también para retardar la corrosión de las superficies metálicas en contacto con los destilados de hidrocarburos. Más adelante se indicarán otras ventajas del presente invento.

10

Lea sal que el presente invento exige haya de ser empleada en conexión con un inhibidor de fenileno-diamina u otro agente de refinación con inhibidor, es una sal de una amina y de un ácido carboxílico y, preferiblemente, una sal de una poliamina alquilénica y de un ácido carboxílico polibásico. El ácido carboxílico y la amina que en particular hayan de ser empleados para la preparación de la sal, pueden variar considerablemente, dependiendo del destilado de hidrocarburos particular para el que haya de ser utilizado. En general, el ácido carboxílico y la amina serán elegidos de modo que la sal resultante sea fácilmente soluble en el destilado de hidrocarburos, a la concentración de la sal que se emplee. Como regla general, se prefiere que el número total de átomos de carbono de la sal, sea de 20 por lo menos.

15

20

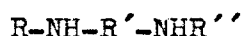
25

Para la preparación de la sal a emplear



2719

en el presente procedimiento, puede utilizarse cualquier amina adecuada. Aunque pueden ser empleadas aminas tales como la metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, amilamina, hexilamina, aminas alquílicas N-sustituidas, aminas cicloalquílicas, diaminas cicloalquílicas, triaminas cicloalquílicas, aminas cicloalquílicas N-sustituidas, anilina, anilinas, N-sustituidas, fenileno aminas, fenilentriaminas y fenileno poliaminas N-sustituidas, es preferible emplear poliaminas alquílicas. Las poliaminas alquílicas típicas, son las diaminas tales como la etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, amilendiamina, hexilendiamina; las triaminas tales como, por ejemplo, la dietilentriamina, dipropilendriamina y dibutilentriamina y otras poliaminas tales, por ejemplo, como la tetraetilenpentamina, tetrapropilenpentamina y tetrabutilenpentamina. Como antes ha quedado dicho, la sal contiene un número suficiente de átomos de carbono para que sea fácilmente soluble en el destilado de hidrocarburos. De manera conveniente, los átomos de carbono van incluidos como un sustituyente hidrocarburado unido a la poliamina alquílica. Aunque el sustituyente hidrocarburado puede ser cíclico incluyndo, por ejemplo, grupos arílicos, arilalquílicos o cicloalquílicos, es preferible que el sustituyente sea un grupo alquílico. Las poliaminas alquilalquílicas preferidas pueden ser representadas por la siguiente fórmula general:





027119

5 en la que R y R' están elegidas entre el hidrógeno y grupos alquílicos siendo una de ellas, por lo menos, un grupo alquílico y R' es un radical alquilénico. R ó R' deben ser, preferiblemente, un grupo alquilico que tenga por lo menos seis átomos de carbono y, mejorar aun, 10 átomos de carbono por lo menos.

10 Una diamina alquil-alquilénica particularmente preferida es aquella en la cual R' es un radical propileno. Además, R es preferiblemente un grupo alquilico derivado de un ácido graso en tacto que R' es hidrógeno. Una diamina alquil-alquilénica de este tipo, especialmente deseable y ventajosa como componente de la sal que ha de ser empleada en el presente procedimiento, contiene un grupo alquilico derivado del sebo y que se encuentra en el comercio bajo el nombre registrado de "Duomeen T".
15 Otras diaminas propilénicas sustituidas comprenden aquellas en las que R es un grupo alquilico derivado del ácido láurico, aceite de coco o aceite de soja. Las diaminas alquil-propilénicas antes mencionadas, se encuentran actualmente en el comercio y comprenden mezclas de propilendiaminas alquil sustituidas. Por ejemplo, en el caso del "Duomeen T", el sustituyente alquilico contiene de unos 12 a unos 20 átomos de carbono por grupo y la mayoría contiene de 16 a 18 átomos de carbono. Sin embargo, cuando así se desea, la poliamina alquil-alquilénica puede ser preparada de modo que contenga en los grupos R y/o R'', el número de átomos de carbono que se desee. Así,



5 uno o ambos de estos grupos puede ser elegido entre me-
tilo, etilo, propilo, butilo, amilo, hexilo, heptilo,
octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo,
pentadecilo, hexadecilo, octadecilo, nonadecilo, eico-
silo, y análogos, siendo en general preferido aquel en
que, bien R o R'', sea hidrógeno y el otro sea un grupo
alquilico que tenga por lo menos seis átomos de carbono
y aun mejor, que tenga por lo menos 10 átomos de carbo-
no. Ha de entenderse que, cuando así se desee, puede
10 ser empleada una mezcla de diferentes aminas.

Cualquier ácido carboxílico adecuado pue-
de ser utilizado para la obtención de la sal de la amina
y puede ser monobásico o polibásico. El ácido carboxí-
lico particular que haya de ser empleado, será elegido
15 en relación con la poliamina particular empleada, de mo-
do que la sal resultante sea fácilmente soluble en el des-
tilado de hidrocarburos y que, preferiblemente contenga
por lo menos seis átomos de carbono y mejor aun, 10 áto-
mos de carbono por lo menos. Aunque el ácido carboxíli-
co pueda ser un ácido de peso molecular relativamente ba-
20 jo, tal como el fórmico, acético, propiónico, butírico,
valeriánico, trimetil, acético, oxálico, melónico, sus-
cínico, glutárico, itacónico, mesacónico, citracónico ó
glutacónico, es preferible contenga por lo menos seis á-
25 tomos de carbono, que es lo que aquí se denomina ácido
carboxílico de elevado peso molecular y por lo tanto, se
elige entre ácidos tales como el caprónico, heptílico, ca-



prílico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, ftálico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico, lignocérico, cerótico, decilénico, dodecilénico, palmitoléico, oléico, ricinoléico, petroselináico, vaccénico, linoleico, linolénico, 5 eleosteárico, licánico, parinárico, taririco, gadoléico, araquiodónico, cetoléico, erúxico, selacoléico, aconítico, cítrico, glucónico, hemimefítico, trimelítico, trimésico, prehnítico, melofánico, piromelítico, melítico, y otros 10 ácidos carboxílicos de mayor peso molecular. Ha de entenderse que puede emplearse una mezcla de ácidos, Un ácido especialmente preferido, es un producto secundario ácido mixto que se encuentra en el comercio con el nombre registrado de "VR-1 Acido". Este ácido es un ácido 15 linoleico polimerizado y corresponde a una mezcla de ácidos polibásicos que contienen como principal componente un polímero de un ácido dibásico linoleico; este ácido contiene, por lo general, de unos 30 a 40 átomos de carbono por molécula. Otro ácido especialmente preferido, comprende un ácido del tall oil, que es una mezcla 20 de ácidos resínicos y de ácidos grasos y que contiene, por lo general, unos 16 átomos de carbono por molécula.

La sal puede ser ácida, neutra ó básica. En general, se prefiere la sal ácida. La sal neutra se prepara utilizando proporciones estequiométricas 25 de ácido y de amina. En otros términos, las concentra-



ciones de ácido carboxílico y de amina, serán elegidas de manera que haya un número de grupos de ácido carboxílico equivalente al de grupos amina. Por lo tanto, las concentraciones específicas dependerán de que el ácido sea monobásico, dibásico, tribásico o de mayor basicidad y de si la amina es una monoamina, diamina, triamina o una amina superior. La sal ácida se prepara empleando un deficit de grupos amina en relación a los grupos de ácido carboxílico como, por ejemplo, empleando un equivalente de amina para dos equivalentes de ácido carboxílico. La sal básica se prepara empleando un deficit de grupos de ácido carboxílico en relación con los grupos amina como por ejemplo, empleando un equivalente de ácido carboxílico para dos equivalentes de amina. Debe entenderse que estas diferentes sales no son necesariamente equivalentes.

La sal puede ser preparada por cualquier procedimiento adecuado y, en general, se prepara fácilmente mezclando el ácido y la amina a la temperatura ambiente, preferiblemente con agitación enérgica. La sal se prepara fácilmente a la temperatura ordinaria pero si se desea, puede hacerse a temperatura ligeramente elevada que, en general, no debe exceder de unos 93°C. No debe operarse a temperatura excesiva a causa de la formación indeseable de amidas u otros productos de reacción. Por lo tanto, la obtención de la sal debe efectuarse a una temperatura más baja que la que favorecería a la for-



mación de agua de reacción. Dependiendo de la amina y del ácido empleados en particular, puede convenir utilizar un disolvente, bien para obtener una mezcla más fluida del ácido y/ó de la amina antes de la mezcla ó bien durante la mezcla de los mismos. En algunos casos puede convenir mezclar la sal con un disolvente con el fin de obtener un producto final más fluido y el disolvente puede ser un compuesto orgánico y, especialmente, un destilado de hidrocarburos.

10 La cantidad de sal a emplear en el presente procedimiento depende de la sal particular y del destilado de hidrocarburos particular para el cual haya de ser utilizada. En general, la sal se emplea a un concentración menor del 1% en peso aproximadamente y, preferiblemente, dentro de unos límites aproximados de
15 0,0001% a 1% en peso del destilado de hidrocarburos. En algunos casos, sin embargo, la sal puede ser empleada a mayores concentraciones que, generalmente no exceden del 5% en peso del destilado de hidrocarburos. Las concen-
20 traciones mayores pueden ser de desear cuando se emplean en un sistema de corrosión excesiva con el fin de disminuir la corrosión así como para lograr la refinación del destilado de hidrocarburos. La corrosión tiene lugar en presencia del agua y parece que la sal forma una película protectora sobre las superficies metálicas, sir-
25 viendo, por lo tanto, para evitar la corrosión por efecto de agua contenida en el sistema.



El inhibidor empleado en el presente procedimiento en conexión con la sal es, preferiblemente, un inhibidor a base de una fenileno diamina. Un inhibidor conveniente a base de fenileno diamina contiene N, N'-di-sec-butyl-p-fenileno diamina. Otros compuestos de fenileno diamina que pueden ser usados comprenden la N,N'-di-propil-p-fenileno diamina, N,N'-di-butyl-p-fenileno diamina, N,N'-di-amyl-p-fenileno diamina, N,N'-di-hexil-p-fenilendiamina, N,N'-di-heptil-p-fenileno diamina, N,N'-di-octil-p-fenileno diamina, N,N'-di-nonil-p-fenileno diamina, N,N'-di-decil-p-fenileno diamina, N,N'-di-undecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-dodecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-tridecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-tetradecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-pentadecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-hexadecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-heptadecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-octadecil-p-fenileno diamina, N,N'-di-nonadecil-p-fenileno diamina y N,N'-di-eicosil-p-fenileno diamina. En general se prefiere que los grupos alifáticos sean grupos ramificados como sucede en los compuestos N,N'-di-isopropil-p-fenileno diamina, N,N'-di-sec-amyl-p-fenileno diamina, N,N'-di-sec-hexil-p-fenileno diamina, N,N'-di-sec-heptil-p-fenileno diamina, y N,N'-di-sec-octil-p-fenileno diamina. Por lo general, ambos grupos alifáticos son iguales pero en algunos casos pueden ser diferentes como sucede en compuestos como el N-isopropil-N'-sec-butyl-p-fenileno diamina, N-isobutyl-N'-sec-amyl-p-fenileno



5 diamina, N-isopropil-N'-sec-hexil-p-fenileno diamina, N-isopropil-N'-sec-heptil-p-fenileno diamina, N-sec-butyl-N'-sec-amil-p-fenileno diamina, N-sec-butyl-N'-sec-hexil-p-fenileno diamina, N-sec-butyl-N'-sec-heptil-p-fenileno diamina, y N-sec-butyl-N'-sec-octil-p-fenileno diamina. El compuesto de fenileno diamina se emplea usualmente a una concentración que va de 0,0001% aproximadamente hasta 1% aproximadamente y más en especial, a una concentración que varía entre 0,0005% aproximadamente y 0,05% aproximadamente del peso del destilado de hidrocarburos.

10 Aunque el empleo de la sal con un inhibidor a base de una fenileno diamina constituye una realización principal del presente invento, debe entenderse que la sal puede ser empleado junto con otros inhibidores que posean también propiedades refinadoras. Estos inhibidores son, en general, de tipo amínico y más especialmente, compuestos de diaminas aromáticas. Como ejemplo de un inhibidor de este tipo, tenemos una orto-amino-difenil amina y especialmente una orto-alquilamino-difenil amina, incluyendo compuestos como la orto-amino-difenil amina, orto-isopropil-amino-difenil amina, orto-sec-butylamino-difenil amina, orto-sec-amilamino-difenil amina, orto-sec-hexilamino-difenil amina, orto-sec-heptilamino-difenil amina, orto-sec-octilamino-difenil-amina, orto-sec-nonilamino-difenil amina, orto-sec-decilamino-difenil amina, orto-sec-undecilamino-difenil amina, orto-sec-



227119

5 dodecilamino-difenil amina y análogas. Debe entenderse que uno o ambos de los anillos aromáticos pueden contener sustituyentes y en especial, grupos alquílicos enlazados a ellos y también, que el átomo de nitrógeno en posición orto, puede contener dos grupos de hidrocarburos y en especial, grupos alquílicos enlazados a estos. Debe entenderse que los varios compuestos inhibidores descritos anteriormente pueden variar algo entre sí en lo que a su eficacia se refiere.

10 Como ya se ha dicho anteriormente, la concentración de la sal y del agente inhibidor de refinación puede estar comprendida entre los límites de 0,0001% aproximadamente hasta 1% aproximadamente en peso. En general es preferible que la concentración de la sal y la concentración del inhibidor a base de fenileno diamina, estén comprendidas dentro de la proporción de 15 10% en peso por lo menos y mejor aun del 30% en peso o más de un componente pa 100% en peso del otro componente. Así, en una realización particular y principal en la que se aplica en presente procedimiento para la refinación de una gasolina ácida, la concentración de la sal, 20 preferiblemente una sal ácida, es por lo menos, del 30% en peso de la fenileno diamina empleada como agente inhibidor y de refinación.

25 El empleo de la sal en combinación con la fenileno diamina u otro inhibidor, presenta numerosas ventajas sobre el empleo de solo la fenileno diamina o



227119

de otro inhibidor. Como ya se ha dicho anteriormente, esto dá por resultado una refinación más rápida que permite por lo tanto al refinador transportar o utilizar antes el destilado de hidrocarburos. Además, la cantidad de inhibidor a base de fenileno diamina a emplear, puede ser menor que la requerida en ausencia de la sal. Aun más, el empleo de estos dos tipos de compuestos, parece ejercer un efecto sinérgico en la reacción de refinación con inhibidor, lo que permite llevar a cabo la refinación de algunos destilados de hidrocarburos que no responden al empleo de uno solo de los dos compuestos. Otra ventaja que tiene el empleo de la sal del presente invento, es que sirve para retardar y/o impedir la corrosión en contacto del agua, que tiene lugar normalmente durante el tratamiento, transporte y/o uso del destilado de hidrocarburos.

Como la reacción de refinación incluye la conversión de los mercaptanos en bisulfuros, presumiblemente a causa de una reacción de oxidación, es esencial que esté presente en la reacción el aire u otro agente oxidante. Por lo general, el destilado de hidrocarburos lleva disuelto o arrastrado aire suficiente para satisfacer esta oxígeno pero, sin embargo, cuando no lleva disuelto aire en cantidad suficiente, puede añadirse al destilado de hidrocarburos aire procedente de una fuente exterior. Debe entenderse que en lugar del aire puede emplearse oxígeno u otros gases que con-



tenga oxígeno. En algunos casos pueden ser empleados otros agentes oxidantes como, por ejemplo, peróxidos o permanganatos.

5 En el presente procedimiento se prefiere llevar a cabo la refinación en presencia de un reactivo alcalino. Por regla general, el reactivo alcalino se empleará en pequeñas cantidades que corrientemente no excederán de un 5% en peso, aproximadamente, del destilado de hidrocarburos. Por conveniencia para la separación subsiguiente el reactivo alcalino comprende preferiblemente una solución acuosa del mismo. De ordinario el destilado de hidrocarburos se somete a un tratamiento previo con un reactivo alcalino con el fin de eliminar la mayor parte de los mercaptanos contenidos en el destilado. Es recomendable que la solución acuosa del reactivo alcalino empleado en el procedimiento de refinación del presente invento, comprende la misma solución que se emplea para el tratamiento previo del destilado de hidrocarburos. En algunos casos y después de tal tratamiento previo, el destilado de hidrocarburos contiene solución alcalina en cantidad suficiente para llevar a cabo la refinación. Soluciones acuosas de cáustico (hidróxido de sodio) y de hidróxido de potasio son las preferidas para ser empleadas como soluciones alcalinas en el presente procedimiento.

10

15

20

25

El procedimiento del presente invento puede ser llevado a cabo de cualquier manera adecuada,



mediante la cual, el destilado de hidrocarburos sea puesto en íntimo contacto con la sal y con el inhibidor de refinación en presencia del agente oxidante. En un método recomendado, la sal y la fenileno diamina u otro inhibidor, son mezclados a la vez con la corriente de hidrocarburos y la mezcla resultante es pasada a través de dispositivos mezcladores adecuados, como por ejemplo, mezcladores de orificios. La mezcla resultante es pasada después a un tanque de almacenaje el cual, cuando así se desee, puede contener medios de agitación adecuados, tales como paletas mezcladoras, para llevar a cabo la ulterior mezcla de los componentes en él contenidos. Si el destilado de hidrocarburos no contiene aire suficiente, pueden ser introducidos directamente en el tanque aire u otro gas que contenga oxígeno o puede este ser suministrado a la corriente de destilado de hidrocarburos, antes o después de la mezcla con la sal y el agente inhibidor de refinación. De modo análogo, si en el destilado de hidrocarburos no hay suficiente reactivo alcalino, puede este ser mezclado con la corriente de hidrocarburos antes o después de mezclar con los otros componentes o puede ser añadido directamente al tanque de almacenamiento. Además, la sal puede ser incorporada en un fraccionador u otro equipo de la instalación á través del cual pase el destilado de hidrocarburos en su camino al tratamiento de refinación con inhibidor con el fin de retardar la corrosión de tal equipo



14 MAR 1950

de la instalación. En esta realización, se hace uso de un exceso de la sal para que de este modo parte de la sal sea empleada en retardar la corrosión y otra parte de la sal queda disuelta en el destilado de hidrocarburos para la refinación con inhibidor subsiguiente.

La refinación, según el presente invento, se efectúa fácilmente a la temperatura de la atmósfera que generalmente oscila entre 10° y 38°C. En algunos casos, sin embargo, puede convenir utilizar temperaturas más altas que pueden alcanzar hasta los 65°C aproximadamente.

Este procedimiento es aplicable en particular al tratamiento de las gasolinas ácidas procedentes del cracking. El procedimiento puede ser también utilizado para el tratamiento de una gasolina ácida de destilación directa, de la gasolina natural o de mezclas de estas con gasolina de cracking y, además, puede ser aplicado al tratamientos de hidrocarburos ácidos de elevado punto de ebullición procedentes del cracking y/o de destilados directos, incluyendo combustible para chorro, petróleo, combustible para diesel, aceite para quemadores, aceites lubricantes y gasoil.

Se incluyen los siguiente ejemplos para ilustrar con más detalle la novedad y utilidad del presente invento.

EJEMPLO I.

La gasolina empleada en este ejemplo



fué una gasolina de Pensilvania, de cracking térmico, que había sido tratada con cáustico en metanol para eliminar los mercaptanos y a la cual se había adicionado cantidad suficiente de n-hexil mercaptano para obtener una gasolina final que contuviese un 0,0240% en peso, aproximadamente, de azufre del mercaptano. La gasolina preparada de este modo, ofrece la ventaja de suministrar una gasolina de contenido uniforme en mercaptano y es un patrón más seguro para comparar los resultados obtenidos con los diferentes productos añadidos.

Los resultados que se mencionan en este ejemplo fueron obtenidos utilizando muestras de 400 ml. de la gasolina que fueron vertidas en frascos separados de 475 ml, de capacidad, junto con 40 ml. de una solución acuosa al 1% de hidróxido de sodio. Los frascos fueron tapados con corchos que tenían orificios de ventilación capilares de 1 mm. y almacenados en la obscuridad a 38°. Con la muestra de cada frasco había aire suficiente para proveer el agente oxidante. La variación en la concentración de mercaptano después del reposo de la mezcla, fué determinada mediante titulación electrométrica periódica con una solución alcohólica 0,01 N de nitrato de plata,

Como control, se empleó una muestra de gasolina a la que no se había adicionado producto alguno. A otra muestra de gasolina se añadió 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina. A otra mues-



5 tra de la gasolina se añadieron 0,005% en peso de N,N'-
di-sec-buti-p-fenileno diamina y 0,0025% en peso de la
sal ácida preparada con "Duomeen T" y "VR-1 Acid". A
otra muestra más, se añadió 0,0025% en peso de la misma
10 sal sin el inhibidor. En cada caso, la sal se empleó en
forma de una solución al 50%, aproximadamente, en gaso-
lina refinada. La concentración empleada fué a base de
la solución y, por lo tanto, el porcentaje de constitu-
yente activo es, aproximadamente, la mitad de lo especi-
15 ficado más arriba. Los resultados de estos ensayos es-
tán resumidos en el siguiente cuadro.

CUADRO I

15	<u>Producto añadido</u>	<u>% de contenido en azu- fre del mercaptano des- pués de 2 días de alma- cenaje.</u>
	Ninguna	0,0210
20	N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina	0,0102
	N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y sal	0,0004
	Sal	0,0208

25 Por los datos anteriores se observará
que, con esta gasolina particular, en empleo de solo la
N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina dió por resultado
un contenido en azufre del mercaptano de 0,01% en peso,
aproximadamente, después de dos días de almacenamiento,
en tanto que el empleo de la amina y de la sal descrita



anteriormente, redujo el contenido en azufre del mercaptano, después de dos días de almacenamiento, a 0,0004%. También se apreciará que la sal sola no tuvo sustancialmente efecto para disminuir el contenido en mercaptano de la gasolina.

EJEMPLO II.

Después de unos 3 días de almacenamiento de las muestras descritas en el ejemplo I, la muestra que contenía N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina tenía un contenido en azufre del mercaptano de 0,0058% en tanto que la muestra a la que se había adicionado este producto y la sal, estaba refinada. Así pues, se vé que en unos 3 días se obtuvo una gasolina refinada usando estas dos adiciones y como antes ha quedado expuesto, esto permite al refinador transportar o hacer uso de la gasolina en un plazo menor.

La muestra de gasolina que no contenía adición alguna tenía un contenido en azufre del mercaptano de 0,0174% después de unos 7 días de almacenaje.

EJEMPLO III.

Como se dice en el ejemplo I, la sal empleada lo fué en una solución al 50% aproximadamente. En este ejemplo, la sal no fué preparada como solución sino que contenía 100% del constituyente activo. Cuando se utilizó á una concentración de 0,0025% en peso junto con 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina, otra muestra de gasolina quedó refinada después



de unos 2 días de almacenaje.

EJEMPLO IV.

Este ejemplo dá á conocer los resultados obtenidos cuando se emplea una gasolina comercial de cracking catalítico. Después de unos 3 días de almacenamiento a 38°C. el contenido en azufre del mercaptano de una muestra de la gasolina fué de 0,0192% en peso. La adición de 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina a otra muestra de la gasolina, redujo el contenido en azufre del mercaptano, después de unos 3 días, á 0,0045%. Sin embargo, la adición de 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-fenileno diamina y de 0,00025% en peso de la sal ácida descrita en el ejemplo III (sin disolvente) rebajó el contenido en azufre del mercaptano de la gasolina a 0,0005% en peso después de unos 3 días de almacenamiento. Se observará, de nuevo, que el empleo de ambos productos dió por resultado una refinación considerablemente acelerada.

EJEMPLO V.

En este ejemplo, se hizo uso de 0,004% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y de 0,0002% en peso de la sal ácida. En otra muestra de la gasolina descrita en el ejemplo IV, y después de unos 3 días de almacenamiento, el contenido en azufre del mercaptano de la gasolina fué de 0,0025%. Se observará que el empleo de una cantidad total menor de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y de sal, dió por resultado un me-



27119

nor contenido en azufre del mercaptano que el obtenido con una concentración mayor de N,N'-di-sec-butil-fenileno diamina sola. En otros términos, 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-fenileno diamina dieron por resultado un contenido en azufre del mercaptano de 0,0045% (ejemplo IV) en tanto que el empleo de un total de 0,0042% de este producto y de la sal, dió por resultado un contenido en azufre del mercaptano de 0,0025%.

EJEMPLO VI.

La sal empleada en este ejemplo fué la sal neutra preparada con "Duomeen T" y VR-1 Acid" de la manera que antes se ha descrito. Se emplearon 0,005% en peso de la sal neutra junto con 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y esto sirvió para rebajar el contenido en azufre del mercaptano de la gasolina de 0,024% a 0,0031% después de unos 2 días de almacenamiento.

EJEMPLO VII.

El compuesto de inhibición de este ejemplo contiene orto-isopropil-amino-difenil amina. Empleada a una concentración de 0,003% en peso, junto con 0,003% en peso de la sal ácida preparada con "Duomeen T" y "VR-1 Acid", se acelerará la refinación de la gasolina.

EJEMPLO VIII.

A otra muestra de la gasolina descrita en el ejemplo I, se añadió hexil-terc-mercaptano y diferentes muestras de la misma fueron almacenadas de la mis-



227119

ma manera que antes ha quedado descrita. Después de unos 4 días de almacenamiento, la muestra que no contenía adición tenía un contenido en azufre del mercaptano de 0,0207% en peso. La muestra a la cual se había añadido 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina tenía el mismo contenido en azufre del mercaptano, aproximadamente, después de unos 4 días de almacenamiento. Sin embargo, la muestra a la que se habían añadido 0,005% en peso de N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y 0,0025% en peso de la sal ácida, tenía un contenido en azufre del mercaptano de 0,0094% en peso después de unos 4 días de almacenaje. Se observará que con este particular mercaptano, no tuvo eficacia la N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina pero que el empleo conjunto de este producto y de la sal, dió por resultado una considerable disminución del contenido en azufre del mercaptano de la gasolina.

EJEMPLO IX .

Una sal para ser usada de acuerdo con el presente invento puede ser preparada como sigue: la poliamina es la lauril-1,4-butileno diamina, siendo el radical laurilo el grupo alquílico derivado del ácido láurico. El ácido carboxílico empleado en este ejemplo fué el ácido oléico. Con el fin de obtener protección contra la corrosión, la sal ácida se prepara empleando dos equivalentes de ácido por cada equivalente de amina.

La sal se mezcla con una proporción igual



de orto-isopropil-amino difenil-amina y la mezcla resultante se emplea a una concentración aproximada de 0,005% en peso para conseguir la refinación de un keroseno ácido de cracking.

- N O T A -

5 Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años , son los siguientes:

10 1º.- El procedimiento para refinar un destilado ácido de hidrocarburos con ayuda de un agente de refinación inhibidor, caracterizado por el hecho de que dicho destilado es puesto en contacto, en presencia de un agente oxidante, con dicho agente de refinación inhibidor y con una sal de una amina y de un ácido carboxílico.

15

2º.- El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado porque el destilado áci-



re, con el agente de refinación inhibidor y la sal de una amina y del ácido carboxílico y la mezcla resultante es mantenida en almacenaje a una temperatura comprendida, substancialmente, entre 10° y 65°C hasta que el destilado quede refinado substancialmente.

8°.- El procedimiento de la reivindicación 6, caracterizado porque la gasolina ácida es puesta en contacto, en presencia de aire, con N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y con una sal ácida de un ácido carboxílico polibásico que contenga, substancialmente, de 30 a 50 átomos de carbono y una diamina alquil-propilénica que tenga, substancialmente, de 12 a 20 átomos de carbono en el grupo alquílico.

9°.- El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque la N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina y la sal ácida son empleadas, cada una, en una concentración, substancialmente, del 0,0001 al 1 por ciento en peso de la gasolina.

10°.- El procedimiento de la reivindicación 9, caracterizado porque la concentración de la sal ácida es, por lo menos, del 30 por ciento en peso de la N,N'-di-sec-butil-p-fenileno diamina.

11°.- Un procedimiento para refinar un destilado ácido de hidrocarburo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.



44 M

227119

La presente Memoria consta de veintiseis
hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR 19

P. A.