

22 OCT. 1959

252825



252825

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,  
entidad holandesa, establecida en 30 Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACEITE HIDROCARBO-  
NADO LIGERO".-

---

La invención se refiere a un procedimiento para la pre-  
paración de un aceite hidrocarbonado ligero, incoloro o prác-  
ticamente incoloro, liberado o sustancialmente liberado de mer-  
captanos por tratamiento de un aceite hidrocarbonado ligero que  
5    contenga mercaptanos, en presencia de oxígeno, con una solución  
acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene una sustan-  
cia auxiliar (un solubilizador) para aumentar el poder extrac-  
tivo que tiene la solución acuosa de hidróxido de metal alcali-  
no para los mercaptanos.

10

Se conoce ya, por la patente británica núm. 712.056, el



252825

procedimiento para convertir los mercaptanos presentes en la gasolina o en el queroseno, en disulfuros, por oxidación con oxígeno o con un gas que contenga oxígeno, sin catalizador de oxidación, en presencia de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino. Con este método y con otros análogos en los que los mercaptanos presentes en los aceites hidrocarbonados se oxidan a disulfuros poniendo en contacto el aceite hidrocarbonado con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino en presencia de oxígeno, la oxidación propiamente dicha tiene lugar en la solución de hidróxido de metal alcalino. Los mercaptanos se extraen del aceite hidrocarbonado por la solución de hidróxido de metal alcalino y en esta solución, en la que se encuentran en forma de mercáptidos, se oxidan por la acción del oxígeno pasando a disulfuros. Estos últimos son solubles en aceite y pasan de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino al aceite hidrocarbonado.

Son soluciones de hidróxido de metal alcalino adecuadas, de acuerdo con la memoria de patente arriba mencionada, las soluciones acuosas de hidróxido sódico y potásico de concentraciones diversas, aunque, preferiblemente, la concentración empleada es 2-normal o mayor, ya que las concentraciones más elevadas de solución de álcali cáustico favorecen la extracción de los mercaptanos de manera que la oxidación a disulfuros en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino tiene lugar más rápidamente.

Para aumentar la potencia extractiva para los mercaptanos aún más, de acuerdo con la memoria de la patente arriba mencionada, es posible disolver solubilizadores en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino. Ejemplos de solubilizadores adecuados son amino e hidroxilalquilaminas en las que los grupos



252825

22

alquilo contienen 2 ó 3 átomos de carbono, glicoles, aminoglicoles y diaminoglicoles con 3-5 átomos de carbono, diamino-dihidroxi o amino hidroxi dialquil éteres o tioéteres en los que los grupos alquilo contienen 2 ó 3 átomos de carbono, sales de metal alcalino, particularmente potásicas, de ácidos grasos con 3 a 5 átomos de carbono, tales como el ácido isobutírico, o de ácidos hidroxi o amino-grasos con 4 a 7 átomos de carbono, o de ácido fenil-acético, o de ácidos hidroxifenilacéticos o de ácidos aminofenilacéticos, alquifenolatos, y mezclas de dos o más de los compuestos arriba mencionados.

Soluciones particularmente adecuadas son las soluciones acuosas descritas en la memoria de la patente inglesa número 775.015 de un hidróxido de metal alcalino y, como solubilizador, un fenolato (que puede estar sustituido por grupos alquilo con una cantidad total de no más de 3 átomos de carbono y que no contiene otros sustituyentes), que contiene no más de 54% en volumen de agua y no menos de dos moles por litro de hidróxido de metal alcalino libre. El fenolato en estas soluciones aumenta tanto el poder extractivo para los mercaptanos como el poder disolvente para el oxígeno.

Aunque, con el empleo de las composiciones últimas, se consiguen resultados óptimos en la extracción de mercaptanos a partir del aceite hidrocarbonado y en la oxidación subsiguiente de disulfuros de los mercaptanos absorbidos por la solución de hidróxido de metal alcalino, en ciertos casos, especialmente en el tratamiento de productos craqueados, se observa que se produce, como fenómeno secundario, el oscurecimiento del aceite hidrocarbonado.

Como los consumidores, especialmente en el caso de gasolinas, querosenos, carburantes de chorro, etc., requieren usual-

252825<sup>22</sup>



mente productos incoloros, de los denominados claros como el  
agua, las soluciones de álcali cáustico que contienen fenol,  
mencionadas arriba, no pueden utilizarse, debido a la produc-  
ción de color oscuro, especialmente porque estos componentes  
5 coloreados no pueden eliminarse del aceite hidrocarbonado por  
un postratamiento sencillo.

La investigación subsiguiente ha demostrado que la co-  
loración oscura antes mencionada de los aceites hidrocarbona-  
dos es debida a la oxidación de fenoles a quinonas, que, junto  
10 con los mercaptanos, puede dar lugar, en presencia de oxígeno,  
a reacciones posteriores para formar compuestos oscuros solu-  
bles en aceite.

Se ha encontrado también que son principalmente los  
fenoles con un peso molecular algo mayor, tal como los fenoles  
15 que contienen en el grupo o grupos alquilo más de 3 átomos de  
carbono, los que por su facilidad para oxidarse, conducen a la  
formación de compuestos de color. Por tanto, se suponía que,  
utilizando fenoles que contuvieran en el grupo o grupos alqui-  
lo no más de 3 átomos de carbono tal como se usan como solubi-  
20 lizadores de acuerdo con la patente británica número 775.015,  
antes citada, no se produciría coloración de los aceites hidro-  
carbonados o ésta sería pequeña. Sin embargo, se produce esta  
coloración y se ha podido demostrar que es originada por alquil  
fenoles, fácilmente oxidables, de peso molecular algo mayor que  
25 se encuentran naturalmente en ciertos aceites hidrocarbonados.  
Debido a sus puntos de ebullición, estos alquilfenoles se en-  
cuentran principalmente en fracciones de aceite hidrocarbonado  
que hierven por encima de los límites de la gasolina, tal como  
queroseno y carburantes de chorro.

30 Cuando, por ejemplo, un queroseno que contenga en esta-

252825<sup>22</sup>



de natural dichos alquifenoles fácilmente oxidables, se pone en contacto íntimo con una solución de hidróxido de metal alcalino que contenga como solubilizador los fenoles menos fácilmente oxidables con no más de 3 átomos de carbono en el grupo o grupos alquilo, se observa que los fenoles solubilizadores pasan desde la solución de hidróxido de metal alcalino al queroseno, y al revés, los alquifenoles fácilmente oxidables pasan del queroseno a la solución de hidróxido de metal alcalino. Estos últimos alquifenoles se oxidan en la solución de hidróxido de metal alcalino por el oxígeno libre necesario para oxidar los mercaptanos a disulfuros, y entonces los productos de oxidación reaccionan formando compuestos coloreados solubles en aceite que pasan nuevamente de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino al aceite hidrocarbonado.

Como el solubilizador empleado en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino sirve para mejorar la extracción de los mercaptanos de la fase hidrocarbonada, resulta lógico que también un mejoramiento de la extracción del mercaptano efectuará una extracción incrementada de los alquifenoles del aceite hidrocarbonado. Por consiguiente, podría esperarse que, en general, todos los solubilizadores por ejemplo, los que se mencionan en la patente británica número 712.056, que sirven para aumentar el poder extractivo para los mercaptanos, acusarán formación de color cuando el aceite hidrocarbonado que se ha de tratar contenga alquifenoles fácilmente oxidables.

Se ha encontrado ahora que no se produce coloración de los aceites hidrocarbonados que contengan alquifenoles (o es solo muy pequeña), con el empleo de una combinación de una sal de ácido fórmico y/o una sal de ácido acético, y una sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno.

252825

22



La invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la preparación de un aceite hidrocarbonado ligero incoloro o prácticamente incoloro, liberado o sustancialmente liberado de mercaptanos por tratamiento de un aceite

5 hidrocarbonado ligero que contenga mercaptanos, en presencia de oxígeno, con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, cuyo procedimiento se caracteriza porque se emplea una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene una combinación de una sal de ácido fórmico y/o una sal de ácido

10 acético como solubilizador para incrementar el poder extractivo para los mercaptanos y una sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno.

Hasta ahora, se suponía que, para la conversión rápida de los mercaptanos presentes en los aceites hidrocarbonados,

15 había que emplear en la solución de hidróxido de metal alcalino solubilizadores que incrementaran lo más posible el poder extractivo de la solución para los mercaptanos. La idea fundamental era que, con concentraciones altas de mercáptidos en la fase acuosa de álcali cáustico, los mercáptidos se oxidarían

20 rápidamente a disulfuros.

La invención se basa en la observación de que, para una conversión rápida y efectiva de los mercaptanos presentes en los aceites hidrocarbonados, es innecesario emplear en la solución de hidróxido de metal alcalino dichos solubilizadores

25 particularmente activos para incrementar la potencia extractiva para los mercaptanos, y que es suficiente un solubilizador que únicamente aumenta en una proporción relativamente pequeña el poder extractivo para los mercaptanos, cuando este solubilizador se combina con una sustancia auxiliar que favorece

30 el poder disolvente para el oxígeno. Resulta sorprendente ha-

252825<sup>22</sup>



ber encontrado también que, con el empleo de esta combinación, no se produce color en el aceite hidrocarbonado o se produce sólo en proporción pequeña;

5 Las sales de ácido fórmico y ácido acético, especialmente las sales de metal alcalino de los mismos, son adecuadas como solubilizadores que únicamente aumentan en un grado relativamente pequeño el poder extractivo para los mercaptanos. Una ventaja de estas sales es que se encuentran disponibles en el comercio en cantidad ilimitada, a bajo precio, a diferencia  
10 de los solubilizadores anteriormente utilizados que suelen ser mucho más caros y, además, frecuentemente imposibles de conseguir en una forma suficientemente pura.

Son sustancias auxiliares convenientes que favorecen el poder disolvente para el oxígeno los compuestos orgánicos que contienen por molécula por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico, y que son solubles en una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, o mezclas de dichos compuestos. Particularmente adecuados son los alcoholes mono- y polivalentes que pueden contener también uno o más grupos éter y/o grupos carboxilo, o mezclas de los mismos. Son especialmente convenientes  
15 los alcoholes di y trivalentes. Como ejemplos, pueden mencionarse: dietilenoglicol, trietilenoglicol, glicerol y mezclas de los mismos. Alcoholes convenientes que contienen grupo éter son, por ejemplo, los productos que se encuentran en el comercio con el nombre registrado de metilcellosolve y etilcello solve,  
20 (véase L.F. Fieser y M. Fieser, Organic Chemistry (1950), 2ª ed. pág. 124). Alcoholes adecuados que contienen grupos carboxilo son, por ejemplo, ácido tartárico, ácido glucónico y ácido hidroxibutírico.

30 La concentración en que se utiliza la combinación de las



252825<sup>22</sup>

5 sustancias auxiliares en la solución acuosa de hidróxido alcalino puede variar dentro de amplios límites y está comprendida generalmente entre 10 y 70 % en peso, aunque se prefieren concentraciones de 40 a 65% en peso. En el caso de las sales del ácido acético, la concentración varía generalmente entre 10 y 65% en peso y preferiblemente entre 40 y 60% en peso, mientras que, en el caso de las sales del ácido fórmico, estas concentraciones varían entre 10 y 70% en peso y 40 y 65% en peso, respectivamente.

10 En la combinación de las sustancias auxiliares, la relación relativa en peso de la sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno y de las sales de ácido fórmico varía generalmente desde 3:1 a 1:3,5 y está comprendida preferiblemente entre 1:2 y 1:3. En el caso de las sales del ácido  
15 acético, las relaciones relativas en peso varían entre 3:1 y 1:3, y 1:2 y 1:2,5 respectivamente.

La relación del volumen de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene el solubilizador al volumen del aceite hidrocarbonado puede variar generalmente entre 0,05  
20 y 5 y está comprendida preferiblemente entre 0,1 y 1.

La concentración de hidróxido de metal alcalino libre en las soluciones acuosas es generalmente 1-20% en peso, y está comprendida preferiblemente entre 14 y 17 % en peso.

25 El presente procedimiento para convertir mercaptanos en disulfuros se realiza generalmente a temperaturas de 0 a 70°C, aunque, si se desea, pueden aplicarse temperaturas fuera de estos límites. Se prefieren los límites de temperatura de 15°C a 55°C.

30 El oxígeno requerido para el proceso puede suministrarse, bien sea como tal o como una mezcla de oxígeno con otro gas



# 252825

que es inerte bajo las condiciones operatorias. Como tal mezcla es particularmente adecuado el aire.

El oxígeno puede disolverse en el aceite hidrocarbonado por anticipado, o puede inyectarse en el aceite hidrocarbonado mientras este último se está poniendo en contacto con la solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y la combinación de solubilizador. La cantidad de oxígeno debe ser, por lo menos, equivalente a la cantidad de mercaptanos que hay que oxidar. Se prefiere usar un exceso de 50 a 200% y más, y de modo más particular, de 75 a 125 %, calculado sobre la cantidad de oxígeno teóricamente necesario.

Si el procedimiento se utiliza para separar mercaptanos de la gasolina o del queroseno con un contenido de azufre en forma de mercaptano que no pase de 0,02 % en peso, aproximadamente, y la gasolina o el queroseno está en equilibrio con la atmósfera, la cantidad de oxígeno presente en la gasolina o en el queroseno es suficiente, en general, para lograr la oxidación deseada. Sin embargo, el procedimiento para eliminar los mercaptanos de la gasolina y el queroseno se realiza frecuentemente poco después de que la gasolina o el queroseno se han obtenido a partir del aceite crudo, y después de haber realizado cualesquiera otros tratamientos previos, con el resultado de que no está saturado con aire. En tal caso es necesario disolver aire u otro gas que contenga oxígeno en el aceite hidrocarbonado antes del contacto con la solución de álcali cáustico o durante dicho contacto.

En general, el presente procedimiento se realiza a la presión atmosférica. Si se utiliza para eliminar mercaptanos de los aceites hidrocarbonados con un contenido relativamente alto de mercaptanos, por ejemplo un contenido de azufre en for-

22  
252825



ma de mercaptano de 0,04 % a 0,05 % en peso o más, utilizando aire como gas que contenga oxígeno, puede ser aconsejable operar a presión elevada para disolver una cantidad adecuada de oxígeno en el aceite hidrocarbonado.

5           La acción del oxígeno puede favorecerse por el empleo simultáneo de un peróxido en una cantidad de 10-40% y más particularmente de 15-25% de la cantidad estequiométrica con relación a los mercaptanos que hay que convertir, de manera que, en este caso, no se necesita emplear oxígeno en exceso.

10           Esto presenta ciertas ventajas, sobre todo cuando se tratan hidrocarburos que tienen una proporción relativamente elevada de azufre en forma de mercaptano y se necesita una presión incrementada para disolver la cantidad necesaria de oxígeno en el aceite hidrocarbonado, puesto que, cuando la presión se relaja, hay una cierta pérdida de aceite hidrocarbonado por

15           evaporación.

          Para favorecer el traslado del oxígeno desde la fase hidrocarburo a la fase álcali cáustico en la que tiene lugar la oxidación propiamente dicha, hay que tener cuidado de efectuar

20           un íntimo contacto entre las dos fases durante algún tiempo. Este contacto puede lograrse de varios modos; por ejemplo, por medio de un mezclador centrífugo o un mezclador de hélice. La fuerza mecánica transmitida desde los elementos del agitador a la mezcla de las dos fases en el mezclador debe ser preferiblemente

25           de, por lo menos, 0,1 kW por metro cúbico de mezcla.

          Un mezclador centrífugo adecuado es el "Turbo mixer" (véase John H. Perry, Chemical Engineers Handbook, 1941, páginas 1554-1555).

30           El contacto deseado entre la fase álcali cáustico y el aceite puede lograrse también rociando la solución de álcali

252825 22



cáustico muy finamente bajo presión elevada, por ejemplo, por medio de una tobera de atomización, en el aceite hidrocarbonado, o a la inversa, rociando el aceite hidrocarbonado en la solución de álcali cáustico de este modo.

5 Los diversos medios corrientemente empleados en los procesos de extracción para aumentar la superficie de contacto entre la fase a extraer y el agente de extracción puede emplearse también para el objeto presente. Así, por ejemplo, el procedimiento puede realizarse en una columna provista de unidades de relleno,  
10 placas perforadas, proyecciones o discos rotatorios. La fase hidrocarburo y la fase cáustica pueden hacerse pasar a través de la columna en contracorriente o en corriente del mismo sentido.

15 Cuando se hacen pasar las dos fases en sentido ascendente y en flujo paralelo a través de dichas columnas (por ejemplo, según se describe en la patente británica núm. 759.560 en el caso de una columna provista de unidades de relleno), puede obtenerse una dispersión del tipo aceite en agua, incluso si la cantidad de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino conducida a través de la columna por unidad de tiempo es mucho menor que la cantidad de aceite hidrocarbonado, puesto que, bajo las condiciones estacionarias existentes en puntos situados relativamente cerca del  
20 fondo de la columna, la relación del volumen de solución de hidróxido de metal alcalino presente al volumen de aceite hidrocarbonado presente es mayor que la relación en que se suministran a la columna las dos fases. Cuando, por ejemplo, la relación del volumen de aceite hidrocarbonado suministrado al volumen de solución acuosa de hidróxido de metal alcalino suministrado está comprendida entre 10 : 1 y 3 : 1, en una gran parte de la columna,  
25 la relación del volumen de aceite hidrocarbonado presente al volumen de solución acuosa de hidróxido de metal alcalino presente  
30 puede ser 1 : 1, aproximadamente, después de haber alcanzado el



22

252825

estado estacionario.

La dispersión fina formada del aceite hidrocarbonado en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, no solamente favorece mucho la transferencia de oxígeno desde el aceite hidrocarbonado a la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, sino que, además, la naturaleza de la dispersión tiene la ventaja de que, después de descargada de la columna, se separa fácilmente en las dos fases, no conteniendo el aceite hidrocarbonado separado ningún indicio de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, como sucedería con la separación de una dispersión del tipo opuesto, es decir, en la que la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino se ha dispersado en el aceite hidrocarbonado.

El presente procedimiento proporciona un método muy sencillo por el cual los aceites hidrocarbonados ligeros pueden liberarse de mercaptanos en un periodo breve, que en muchos casos está comprendido entre 2 y 20 minutos. Si el aceite hidrocarbonado contiene mercaptanos difíciles de oxidar, puede ser necesario mantener el aceite y la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino y la combinación de sustancias auxiliares, en contacto mutuo de la manera descrita, durante un periodo algo más prolongado. Por contacto suficientemente intenso entre el aceite hidrocarbonado que se quiere tratar y la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino y la combinación de sustancias auxiliares, es posible, sin embargo, también en este último caso, liberar el aceite hidrocarbonado de mercaptanos en tal grado que el aceite da negativa la reacción "doctor test" al cabo de una hora.

Después de que el aceite hidrocarbonado y la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino han estado en contacto

252825<sup>22</sup>



mutuo durante un tiempo suficiente, se separan entre sí.

El procedimiento puede ponerse en práctica de modo continuo o discontinuo.

5 Cuando se realiza de modo discontinuo, la cantidad total de aceite hidrocarbonado y solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, que han estado en contacto mutuo, se deja sedimentar hasta que se han separado las fases, lo cual ocurre al cabo de un corto tiempo.

10 Cuando se realiza el procedimiento de modo continuo, el aceite hidrocarbonado puede suministrarse a la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino, de tal modo que el aceite esté en contacto con la solución acuosa durante un tiempo suficientemente prolongado y el aceite hidrocarbonado descargado  
15 continuamente se hace pasar a una vasija de sedimentación independiente donde se separa la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino arrastrada. La solución acuosa separada es adecuada, como tal, para el tratamiento de una nueva cantidad de  
20 aceite hidrocarbonado, puesto que los mercaptanos pasan solo temporalmente en la forma de mercáptidos a la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino y los disulfuros formados durante la oxidación se disuelven nuevamente en el aceite hidrocarbonado, de manera que no se acumulan contaminaciones en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino.

25 El procedimiento puede utilizarse para eliminar mercaptanos de aceites hidrocarbonados ligeros (es decir, aceites hidrocarbonados con punto de ebullición o punto de ebullición final no mayor de 350<sup>o</sup> C), particularmente querosenos y gasolinas de diferente origen que contengan alquilfenoles.

30 Un ejemplo de un aceite hidrocarbonado con un bajo contenido de fenol ( $< 0,01$  % en peso) es una gasolina de obtención



22 0

252825

directa que tiene un punto de ebullición final por debajo de 132 C., aproximadamente. Las gasolinas reformadas tienen también frecuentemente una proporción de fenol pequeña. Los productos de obtención directa que tienen puntos de ebullición entre 150 y 2752 C., tales como querosenos y carburantes de chorro, poseen generalmente un contenido de fenol de 0,01 - 0,03 % en peso. Las gasolinas, querosenos, etc., obtenidos a partir de aceites hidrocarbonados superiores por craqueo térmico, tienen generalmente un contenido de fenol relativamente elevado, por ejemplo 0,04-0,05% en peso o mayor. Las gasolinas, querosenos, etc., obtenidos a partir de aceites hidrocarbonados superiores por craqueo catalítico tienen también frecuentemente un contenido de fenol elevado de este tipo. Como son principalmente los fenoles, con su tendencia a la oxidación, los que conducen a la formación de compuestos coloreados, el presente procedimiento es especialmente adecuado para el tratamiento de aceites hidrocarbonados que tengan una proporción de fenol relativamente grande, es decir, 0,01% en peso o mayor, tal como los aceites hidrocarbonados obtenidos por craqueo térmico o catalítico.

Puede ser conveniente separar de los aceites hidrocarbonados cualesquiera ácidos que pueda haber presentes, tal como por ejemplo ácido sulfhídrico, que son más fuertes que los mercaptanos, por medio de una solución acuosa diluída de hidróxido de metal alcalino, antes de separar los mercaptanos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Un pre-tratamiento con solución diluída de álcali cáustico, tiene la ventaja adicional de que los mercaptanos aromáticos, que, por una parte, poseen un carácter ácido mucho más fuerte que los mercaptanos alifáticos y que, por otra, son más difíciles de oxidar que los mercaptanos alifáticos, se eliminan, por lo menos

252825



5 en cantidad considerable, del aceite hidrocarbonado que se quiere tratar de la manera descrita. Como los mercaptanos aromáticos se encuentran especialmente en los aceites hidrocarbonados ligeros obtenidos por craqueo de hidrocarburos más pesados y particularmente en productos obtenidos por craqueo catalítico, es especialmente adecuado para dichos productos un pre-tratamiento con solución diluida de álcali cáustico. Conviene realizar este pre-tratamiento antes de que los productos craqueados entren en contacto con oxígeno o con un gas que contenga oxígeno, para evitar la formación de gomas.

10 Como, al aplicar el procedimiento de la invención para eliminar mercaptanos de los aceites hidrocarbonados, los disulfuros formados durante la oxidación pasan nuevamente al aceite hidrocarbonado, el procedimiento es adecuado en primer lugar para tratar aceites hidrocarbonados que tengan una proporción pequeña de mercaptano, es decir, menor de 0,05 % en peso, y preferiblemente menor de 0,02 % en peso, calculado como azufre en forma de mercaptano. En este caso, resulta obvio que la cantidad de disulfuros que vuelve al aceite hidrocarbonado es también pequeña.

20 Cuando hay que liberar de mercaptanos un aceite hidrocarbonado con un contenido considerable de azufre en forma de mercaptano, por ejemplo, 0,05% en peso, o más, es posible separar primero la porción principal de los mercaptanos, junto con otros compuestos de azufre, si se desea, por cualquiera de los métodos usuales que se han venido utilizando hasta ahora para este fin, y oxidar luego cualesquiera mercaptanos que puedan quedar por el procedimiento de la invención. El pre-tratamiento para eliminar la mayor parte de los mercaptanos, puede efectuarse, por ejemplo extrayendo (sin oxidación) el acei-

252825<sup>22</sup> 003



te hidrocarbonado con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contenga la combinación de sustancias auxiliares de acuerdo con la presente invención.

5 La solución resultante de hidróxido de metal alcalino que contiene mercaptanos puede regenerarse tratándola con oxígeno o con un gas que contenga oxígeno, en presencia de un aceite hidrocarbonado preferiblemente ligero, estando comprendida preferiblemente la relación del volumen de la solución  
10 acuosa de hidróxido de metal alcalino al volumen del aceite hidrocarbonado entre 0,2 y 5, y más particularmente entre 0,5 y 2.

15 Cuando el procedimiento se aplica a los aceites hidrocarbonados obtenidos por craqueo, etc., que contienen componentes insaturados, es preferible añadir un antioxidante al aceite para impedir la formación de gomas a base de los componentes insaturados del aceite. En general, es suficiente una cantidad de 0,0001 % a 0,02 % en peso de dicho antioxidante.

#### EJEMPLO I

20 El material de partida utilizado es un queroseno de obtención directa con límites de ebullición entre 150 $^{\circ}$  y 250 $^{\circ}$  C. (ASTM). Este queroseno contiene 0,0166 % en peso de azufre en forma de mercaptano, 0,024 % en peso de alquifenoles y tiene un color Saybolt de +30.

25 El queroseno se hace pasar continuamente a un mezclador de hélice a una temperatura de 20 $^{\circ}$  C. en una cantidad de 45 litros por hora, siendo la velocidad de la hélice de 400 r.p.m. Se suministra también continuamente una solución acuosa que contenga un solubilizador, al mezclador de hélice, a razón de 20  
30 litros por hora. Además, se sopla aire en la tubería de suministro de queroseno en una cantidad correspondiente a 200 % de



22  
252825

la cantidad de oxígeno teóricamente necesaria para la oxidación de los mercaptanos presentes.

La mezcla de queroseno y solución acuosa descargada del mezclador se pasa a un espacio sedimentador donde se separan las dos fases. El queroseno se descarga y la solución acuosa se recida al mezclador.

De esta manera, se realizan dos experimentos continuos en los que las soluciones acuosas utilizadas son:

1) Una solución acuosa de hidróxido potásico a la que se agregan cresoles (+) como solubilizador para mejorar la extracción de los mercaptanos;

2) Una solución acuosa de hidróxido potásico a la que se añade una combinación de ácido fórmico y trietilenoglicol como sustancias auxiliares.

Cada uno de estos experimentos se realiza hasta que la solución acuosa de hidróxido potásico que recircula tiene una composición constante, puesto que las soluciones nuevas extraen los mercaptanos del queroseno pero también son extraídos del queroseno los alquilfenoles. No puede hacerse una apreciación correcta de la coloración hasta que, según se ha descrito arriba, la solución acuosa de álcali cáustico tenga una composición de equilibrio.

Los resultados de los dos experimentos continuos (1 y 2) se reúnen en la tabla siguiente que muestra también la composición de equilibrio de la solución de hidróxido potásico.

#### EJEMPLO II

Se realizan experimentos continuos análogos (3 y 4) a los que se han descrito en el Ejemplo 1 para queroseno con una gasolina de obtención directa con límites de ebullición de 90

(+) mezcla de los tres cresoles isómeros.

22 OCT



a 1802 C. (ASTM).

252825

La gasolina se somete a pre-tratamiento con una solución acuosa diluída de hidróxido sódico en ausencia de oxígeno para eliminar los componentes ácidos. La gasolina así pre-  
5 tratada contiene 0,012 % en peso de azufre en forma de mercaptano y 0,024 % en peso de alquifenoles y tiene un color Saybolt de + 30.

En lugar de ácido fórmico, se utiliza ahora ácido acético como sustancia auxiliar en el ensayo correspondiente al  
10 ensayo núm. 2 del Ejemplo I.

Los resultados de ambos experimentos continuos ( 3 y 4 ) se reúnen en la siguiente tabla que indica también la composición de equilibrio de la solución de hidróxido potásico.

### EJEMPLO III

15 Se realizan experimentos continuos análogos ( 5 y 6 ) a los que se han descrito en el Ejemplo II para gasolina, con un carburante de chorro (límites de ebullición 150-2502 C. ASTM). Después de pre-tratamiento con una solución acuosa diluída de hidróxido sódico, este carburante tiene una proporción de 0,011%  
20 en peso de azufre en forma de mercaptano y 0,017 % en peso de alquifenoles. El color Saybolt es + 30.

Se reúnen los resultados de ambos ensayos continuos ( 5 y 6 ) en la siguiente tabla que indica también la composición de equilibrio de la solución de hidróxido potásico.

T A B L A

Producto tratado	Composición de equilibrio de la solución acuosa de KOH						Análisis				Tiempo de contacto en el mezclador en minutos.
	KOH gr./kg.	Alquifolios gr./kg.	Acido fórmico gr./kg.	Acido Acético gr./kg.	Trietileno col gr./kg.	Agua	Azufre en forma de mercaptano % en peso x 104		Color Saybolt		
							Alimentación	Producto tratado	Alimentación	Producto tratado	
1 Queroseno	184	434	-	-	-	382	112	9	+30	+1	9
2 150-250°C	419	27	218	-	139	197	112	9	+30	+23	9
3 Gasolina	333	333	-	-	-	333	120	35	+30	+6	9
4 90-180°C	335	20	-	242	172	231	120	32	+30	+30	9
5 Carburente de chozorro	184	434	-	-	-	382	112	9	+30	+1	9
6 150-250°C	305	45	-	226	160	264	112	9	+30	+21	9

22



252825



252825

El análisis de los experimentos con queroseno (1 y 2) indica que, en condiciones comparables, se consigue la misma eliminación de mercaptano, pero que, en el caso del solubilizador de alquilfenol, el color del queroseno resulta muy perjudicado y se rebaja de + 30 a + 1, mientras que solo hay un deterioro relativamente pequeño en el color, es decir, desde +30 a + 23, cuando se utiliza la combinación de ácido fórmico y trietilenoglicol.

Los experimentos 3 y 4 con gasolina indican que, bajo condiciones comparables, se consigue la misma separación de mercaptano. En el caso del solubilizador de alquilfenol, el color de la gasolina resulta considerablemente perjudicado y disminuye desde + 30 a + 6, mientras que se conserva el mismo color de + 30 con la combinación de ácido acético y trietilenoglicol.

Los experimentos 5 y 6 con el carburante de chorro muestran un deterioro del color de + 30 a + 1 en el caso del solubilizador de alquilfenol, permaneciendo igual la eliminación de mercaptano, mientras que solo hay un deterioro relativamente pequeño en el color, es decir, desde + 30 a + 21, cuando se utiliza la combinación de ácido acético y trietilenoglicol.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en Holanda, con fecha 24 de Octubre de 1958, bajo el número 232.563 y con fecha 30 de Enero de 1959, bajo el número 235.599, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención

252825



en España, por VEINTE años, son los siguientes:

12. - Un procedimiento para la preparación de un aceite hidrocarbonado ligero incoloro o prácticamente incoloro, liberado o sustancialmente liberado de mercaptanos, por tratamiento de un aceite hidrocarbonado ligero que contenga mercaptanos, en presencia de oxígeno, con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, caracterizado por el uso de una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene una combinación de una sal de ácido fórmico y/o una sal de ácido acético como solubilizador para aumentar el poder extractivo para los mercaptanos y una sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno.

22. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que las sales de ácido fórmico y/o de ácido acético utilizadas son sales de metal alcalino.

32. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en el que se utiliza como sustancias auxiliares para favorecer el poder disolvente para el oxígeno, compuestos orgánicos que contienen por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico por molécula y que son solubles en una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, o mezclas de estos compuestos.

42. - Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, en el que se utilizan como sustancias auxiliares para favorecer el poder disolvente para el oxígeno, alcoholes mono- o divalentes que pueden contener uno o más grupos éter y/o grupos carboxilo, o mezclas de los mismos.

52. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los polialcoholes empleados son alcoholes di- o trivalentes.



22

252825

62. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcohol polivalente empleado es trietilenoglicol.

6 72. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se utilizan como sustancias auxiliares para favorecer el poder disolvente para oxígeno, alcoholes que contienen 1 o más grupos éter.

10 82. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se utilizan como sustancias auxiliares para favorecer el poder disolvente para el oxígeno, alcoholes que contienen uno o más grupos carbonilo.

15 92. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se utiliza la combinación de sustancias auxiliares en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino en una concentración de 10-70% en peso, y preferiblemente en una concentración de 40-65% en peso.

20 102. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la combinación de una sal de ácido acético con una sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno se utiliza en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino en una concentración de 10-65% en peso y preferiblemente en una concentración de 40-60% en peso.

25 112. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la combinación de sustancias auxiliares, la relación ponderal relativa de la sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno y de sal del ácido fórmico y/o del ácido acético está comprendida entre los límites de 3:1 y 1:3,5, y pre-  
30



feriblemente entre 1:2 y 1:3.

252825

5 122. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la combinación de sustancias auxiliares, la relación ponderal relativa de la sustancia auxiliar para favorecer el poder disolvente para el oxígeno y de la sal de ácido acético está entre los límites de 3:1 y 1:3 y preferiblemente entre 1:2 y 1:2,5.

10 132. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del volumen de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene las sustancias auxiliares al volumen del aceite hidrocarbonado está comprendida entre los límites de 0,05 a 5.

15 142. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del volumen de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino que contiene las sustancias auxiliares al volumen del aceite hidrocarbonado está comprendida entre los límites de 0,1 a 1.

20 152. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la concentración de hidróxido de metal alcalino libre en las soluciones acuosas está comprendida entre los límites de 1 % y 20 % en peso.

25 162. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de hidróxido de metal alcalino libre en las soluciones acuosas está comprendida entre los límites de 14 a 17 % en peso.

30 172. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida utilizado es un aceite hidrocarbonado ligero con un con-

252825



tenido de fenol de 0,01 % en peso o mayor.

182. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida utilizado es un aceite hidrocarbonado con límites de ebullición de 150 a 2752 C.

192. - Un procedimiento para la preparación de un aceite hidrocarbonado ligero.

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

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 OCT. 1959

F.M.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,