

PATENTE DE INVENCION

Case No. C-21589
=====

310861



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimientos para el endulzamiento de composiciones hidrocarbурadas agrias".

Solicitante: HOWE-BAKER ENGINEERS, INC., entidad norteamericana, residente en 31,02 East Fifth, Tyler, Estado de Texas, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona en general con procedimientos para el endulzamiento de composiciones hidrocarbурadas agrias y, más particularmente se relaciona con el endulzamiento de composiciones hidrocarbурadas agrias poniendo a estas últimas en con

5.



tacto con una resina de cambio iónico de ácido sulfónico macroporosa o macroreticular en forma de Cu⁺⁺.

- Muchas composiciones hidrocarburadas de rivadas del refinado, craking, reforma y/o destilación de aceites de petróleo contienen apreciables cantidades de mercaptanos. Estos mercaptanos son inconvenientes principalmente debido a su olor. Son también - compuestos contaminadores de catalizadores para varios tipos de catalizadores empleados en el refinado, reforma y/o craking de composiciones hidrocarburadas.
5. 10.

- La separación efectiva de mercaptanos de las composiciones hidrocarburadas ha representado un enojoso problema para la industria del petróleo durante muchos años, habiéndose propuesto muchas técnicas para tal separación. Esta invención corresponde a un procedimiento económico, utilizable sobre una base continua, para reducir el contenido en mercaptanos de diversos tipos de composiciones hidrocarburadas. En líneas generales, la invención se refiere a la puesta en íntimo contacto de una composición hidrocarburada agria que contenga mercaptanos orgánicos con una resina de cambio iónico de ácido sulfónico macroporosa o macroreticular, en forma de Cu⁺⁺. La resina macroporosa o macroreticular es preferiblemente una resina en forma de cuentas o esferas dispuestas en una capa resinosa a través de la cual se hace fluir la composición hidrocarburada agria. Los mercaptanos orgánicos de la fórmula RSH son convertidos, en parte, en SRCu y en parte en disulfuros de fórmula RSSR, en la que R en las anteriores fórmulas representa el re-
15. 20. 25. 30.

310861

- 3 -

23M



5. residuo ligado al grupo mercapto de los mercaptos orgánicos. Este residuo puede ser un grupo alquilo o alquenilo de 2 a 20 átomos de carbono aproximadamente, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquenilo, un grupo hidrocarburo aromático, un grupo aromático hidroxilo o similar. La particular naturaleza del grupo R- no es esencialmente crítica en los procedimientos de la presente invención, y se comprenderá que el grupo R representa el residuo de diversos tipos de mercaptanos presentes en aceites de petróleo y/o fracciones fragmentadas o modificadas de los mismos.
- 10.

15. La resina de cambio catiónica macroporosa o macrorreticular es preferiblemente un copolímero del 60 al 98% aproximadamente de un compuesto aromático monovinilo y del 2 al 40% aproximadamente de un compuesto divinilo, preferiblemente un compuesto aromático divinilo enlazado transversalmente entre sí en una estructura gelificada dotada de macroporosidad. Los lugares de cambio iónico de la resina son grupos ácidos sulfónicos proporcionados mediante sulfonación de las resinas, cuyos grupos ácidos sulfónicos se ponen en la forma Cu^{++} mediante contacto de la resina de ácido sulfónico con una solución acuosa de una sal de cobre, por ejemplo sulfato de cobre o acetato de cobre. La resina, en esta última forma, está esencialmente libre de agua antes de su empleo en los procedimientos de la invención. Los vestigios de agua en los poros de las partículas resinosas y en los huecos de la capa de resina pueden eli-
- 20.
- 25.
- 30.



minarse mediante procedimientos que se describen más adelante.

- La resina consumida se regenera pasando vapor de agua a través de la capa de dicha resina, -
5. preferiblemente a una temperatura de 93,34 a 148,89^o C aproximadamente, mientras se mantiene la capa a presión atmosférica (760 milímetros Hg) o vacío, por ejemplo hasta un vacío relativamente elevado de unos 0 milímetros de Hg. Pueden emplearse temperaturas
 10. superiores, hasta la temperatura de descomposición de la resina, con resinas que sean estables a temperaturas superiores a 148,89^o C. El tratamiento con vapor de agua convierte a los lugares de cambio iónico de la resina de nuevo a la forma Cu⁺⁺. Los vestigios de agua en la resina, que aumentan durante la regeneración con vapor de agua, se eliminan mediante lavado de la capa resinosa con un disolvente mezclable con agua y con hidrocarburos líquidos, siendo el preferido el isopropanol. Los mencionados vestigios
 15. de agua pueden eliminarse por otros medios, tales como mediante establecimiento de un elevado vacío, preferiblemente de unos 10 mm de Hg ó menos en la capa, a 93,34 - 121,11^o C aproximadamente, hasta que prácticamente todo el agua libre de la capa haya sido sometida a ebullición. Mientras se mantiene el vacío, la capa resinosa se inunda preferiblemente con un hidrocarburo líquido, suprimiéndose el vacío después de que la capa ha sido inundada con el hidrocarburo líquido. Este procedimiento tiene por resultado el
 20. forzamiento del hidrocarburo líquido en el interior
 - 25.
 - 30.

310861

- 5 -



de los poros internos o conductos de las partículas resinosas. En este estado, las partículas resinosas se hallan dispuestas para su empleo en forma regenerada en el procedimiento de la invención.

5. En la mencionada técnica de regeneración por vapor de agua, puede mezclarse aire con el regenerador de vapor de agua aproximadamente entre el 10 y el 15% en volumen de aire, basado en la mezcla. Esto es con frecuencia ventajoso porque el aire tiende a oxidar mercáptidos de la resina en disulfuros.
10. Es por consiguiente un importante objeto de la invención establecer un tratamiento con resina de cambio iónico de composiciones hidrocarbura-das agrias para reducir eficazmente el contenido en mercaptanos de dichas composiciones.
15. Otro objeto de la invención es la provisión de procedimientos del citado carácter, adaptados para utilizarse sobre una base continua.
20. Otro objeto de la invención es la provisión de procedimientos para el endulzamiento de composiciones hidrocarbura-das agrias, cuyos procedimientos son de fácil realización con económicas inversiones de capital y equipo así como costos laborales.
25. Otro objeto de la invención es la provisión de procedimientos para endulzar composiciones hidrocarbura-das agrias mediante el contacto de dichas composiciones con una resina de cambio catiónico de ácido sulfónico macroporosa o macrorreticular, en forma de Cu⁺⁺.
- 30.



Otro objeto de la invención es la provisión de mejoras en técnicas de regeneración de resinas consumidas empleadas en procedimientos del citado carácter y análogos.

5. Estos objetos, así como otras características, ventajas y objetivos de la invención, más adelante expuestos a la atención de los expertos en el arte, pueden realizarse mediante la práctica de la invención seguidamente descrita con mayor detalle
10. en la exposición genérica adicional que seguidamente se ofrece, considerada en conjunción con las versiones específicas, en las que las partes son en peso salvo indicación en contrario.
15. Los hidrocarburos con los que se reacciona la invención son hidrocarburos líquidos capaces de fluir a través de una capa de resina a la temperatura de tratamiento. Estos hidrocarburos líquidos pueden ser alcanos, alquenos, aromáticos líquidos, tales como benceno, tolueno y/o xileno, hidrocarburos cicloalifáticos líquidos, tales como ciclohexano, y mezclas de ellos. Composiciones hidrocarbonadas ejemplificativas son las mezclas de hidrocarburos alifáticos C_6 a C_{18} , queroseno, nafta, naftenos y similares.
20. La impureza mercaptana en los hidrocarburos líquidos tiene la fórmula RSH, en la que R es el residuo del mercaptano. Puede ser un grupo alquilo o alquenilo C_2 a C_{18} , un grupo hidrocarburo aromático, tal como fenilo o fenilo anularmente sustituido con grupos 1-3 alquilos de uno a 12 átomos de
- 25.
- 30.



- carbono, naftilo, fenilo anularmente con grupos 1-3 hidroxilos, etc., aralquilo, tal como bencilo, fenil-etilo y similares, en los que el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo, tal como cicloexilo, ciclooctilo y similares, en los que el grupo cicloalquilo tiene de 5 a 8 átomos de carbono anulares, y grupos análogos que normalmente se presentan como los núcleos de los compuestos mercapto encontrados como impurezas en las diversas clases de hidrocarburos líquidos.
- 5.
- 10.
- Las resinas de cambio catiónico macroporosas o macrorreticulares empleadas en la invención son resinas que tienen una estructura gelificada dura macroporosa o macrorreticular provista de una serie de grupos ácidos sulfónicos como lugares de cambio. En la forma empleada en la invención, los grupos ácidos sulfónicos presentan la forma de Cu^{++} , en cuya forma el ion Cu^{++} se mantiene en dos grupos ácidos sulfónicos de la estructura resinosa.
- 15.
- 20.
- Las resinas de cambio catiónico preferidas de la invención son copolímeros de enlace transversal del 60 al 98% aproximadamente de un compuesto aromático monovinilo, tal como estireno, tolueno vinílico, estireno etílico, estireno alfa-metílico, naftileno vinílico o acenaftaleno, y del 2 al 40 % aproximadamente de un compuesto aromático polivinilo, tal como benceno divinilo. Menos preferiblemente, el compuesto por divinilo puede ser dimetacrilato etilénico, acrilato de vinilo, metacrilato de vinilo, oxilato de divinilo, cetona divinílica o cetona estirilvinílica.
- 25.
- 30.

Existen varios métodos de preparación de las citadas resinas que se describen en el arte anterior. A modo de ejemplo, puede hacerse referencia a las patentes británicas números 754.521 y 806.695

5. a las patentes canadienses números 625.753 y 674.860, a la patente alemana nº 1.045.102 y a la patente estadounidense número 3.021.288.

10. Las citadas resinas son sulfonadas por procedimientos también conocidos en el arte. Un método ejemplificativo de sulfonación de un copolímero gelificado de estireno-divinil benceno comprende la reacción del copolímero con ácido sulfúrico concentrado a elevada temperatura para introducir grupos ácidos sulfónicos. Véanse también las patentes estadounidenses números 2.366.077, y 2.500.149.

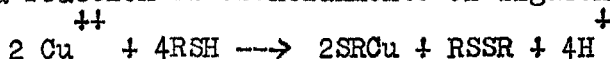
15. Las resinas ácidas sulfónicas se convierten a la forma Cu^{++} mediante íntimo contacto de las mismas con una solución acuosa de una sal cúprica, tal como sulfato de cobre o acetato de cobre del 2 al 15% de concentración.

20. Los hidrocarburos agrios se ponen en íntimo contacto con la resina de cambio iónico de ácido sulfónico macroporoso en forma de Cu^{++} a temperaturas del orden de 10°C a 148,89°C aproximadamente. Generalmente, es muy ventajoso realizar el procedimiento a temperaturas de 48,9°C a 121,11°C y a presiones suficientemente elevadas para mantener la fase líquida. La capacidad endulzadora de la resina a temperaturas superiores a 48,9°C resulta mejorada. Sin embargo, la invención puede ponerse en práctica a di
- 25.
- 30.



- versas presiones, por ejemplo tan baja como de 25,40 a 50,80 mm de Hg, de vacío y tan elevadas como de varias atmósferas, por ejemplo de 5 a 10 atmósferas. El ritmo de flujo del hidrocarburo líquido depende del deseado grado de endulzamiento, de la capacidad de cambio de la resina y de factores análogos. Así, unos ritmos de flujo de 1 a 25 volúmenes aproximadamente del líquido hidrocarburo por volumen de la capa por hora pueden emplearse; es generalmente preferible operar a una velocidad espacial horaria de 15 a 20, normalmente alrededor de 18, a una temperatura de 65,56 °C a 93,34°C.
- 5.
- 10.

- La impureza de azufre mercaptano en los hidrocarburos líquidos se suprime en parte del hidrocarburo líquido en forma de un mercáptido cuproso de fórmula SRCu, mientras que el resto del azufre mercaptano es arrastrado en el hidrocarburo líquido en forma de disulfuro, RSSR, en la que R representa el residuo orgánico de las impurezas mercaptanas. El mecanismo de la reacción es esencialmente el siguiente:
- 15.
- 20.



- Los aspectos genéricos de la invención se ilustran en los siguientes ejemplos, en los que las partes son en peso salvo indicación en contrario.
- 25.

EJEMPLO I

- Se preparó una solución mercaptana conteniendo 300 ppm de mercaptanos que incluían 135 ppm de mercaptanos butílicos mezclados, 135 ppm de mercaptanos amílicos mezclados, 12 ppm de mercaptanos eptílicos mezclados y 18 ppm de tricresoles en disolvente
- 30.



- STODDARD (hidrocarburos alifáticos C₈ a C₁₂) para formar una solución con un contenido mercaptano - standardizado. Esta solución se fluyó a través de una capa de resina de cambio iónico de ácido estireno-divinil-benceno-sulfónico macrorreticular en
5. forma de Cu⁺⁺ (80 % de estireno-20% de benceno divinílico) a temperatura ambiente, presión atmosférica y a un ritmo de flujo de una velocidad espacial, 6, es decir 6 volúmenes de solución hidrocarburada por vo
10. lúmen de capa por hora.

- Después de consumirse la resina, se - regeneró mediante vapor de agua que comprendía un volumen de agua equivalente a 5 volúmenes de capa de la resina a una temperatura en la columna resinosa de 107,2 °C a 121,11° C bajo un vacío de 609,6 mm. -685,8 mm. de Hg. El vapor de agua se condensó y recogió.
- 15.

- Durante 15 ciclos, los volúmenes totales de capa de hidrocarburo conteniendo mercaptano fueron de un promedio de 57 volúmenes de capa por ci
20. clo. Los análisis de azufre total de los efluentes hidrocarburos endulzados de los ciclos primero, 4º y 7º, fueron, respectivamente, de 179, 160 y 125 ppm por término medio de 5 a unos volúmenes respectivos
25. de capa de 60,56 y 48.

- Usando el mismo volumen de vapor de agua con aire añadido para la regeneración, en lugar de vapor de agua sóloamente, se obtuvo un promedio de 52 volúmenes de capa por ciclo durante 15 ciclos. Los
30. análisis de azufre total de los efluentes hidrocarbu

310861

- 11 -



ros endulzados de los ciclos primero, 4º y 7º fueron, respectivamente, de 196, 112 y 205 ppm por término medio de S a los respectivos volúmenes de capa de 60, 63 y 185.

5. La resina empleada en el interior ejemplo fué una resina bencénica estireno-divinílica macrorreticular con lugares de cambio iónico de ácido sulfónico en forma de Cu⁺⁺, que lleva la designación comercial de AMBERLITE 200. La resina en forma Cu⁺⁺
10. tenía 1,5 meq Cu⁺⁺ por ml de resina. Asimismo, en el anterior ejemplo, los vestigios de agua que aumentaron durante la regeneración con vapor de agua en la capa resinosa se suprimieron empapando la resina enfriada en isopropanol, que se lavó seguidamente con
15. la alimentación hidrocarburada al comienzo del siguiente ciclo de endulzamiento.

EJEMPLO II

- Se endulzó queroseno que contenía 101 ppm de mercaptanos y tenía un color Saybolt de + 25 con la resina en forma Cu⁺⁺ anteriormente descrita en el Ejemplo I, en 6 ciclos. La resina consumida fué regenerada mediante vapor de agua como se describe en el ejemplo I. El color del queroseno, después del tratamiento y de 5 semanas de reposo, seguía siendo de + 25. Las capacidades de la resina para los 6 ciclos fueron de 60, 66, 48, 52, 48 y 36 volúmenes de capa, un promedio de 51 volúmenes de capa de queroseno por ciclo.

30. Se efectuaron análisis de mercaptano y disulfuro en condensados de regeneración con vapor



- de agua en los ejemplos I y II. En el ejemplo I, el condensado de vapor de agua (regeneración de vapor de agua), tenía un análisis mercaptano inferior a 6 ppm y un análisis disulfuro de 340 ppm, mientras que la trampa fría en vacío tenía un análisis de 100 ppm de mercaptano y 26 ppm de disulfuros. En el procedimiento de regeneración con vapor de agua y aire del ejemplo I, el condensado de vapor de agua tenía un análisis mercaptano inferior a 6 ppm y un análisis disulfuro de 72 ppm, mientras que la trampa fría en vacío tenía un análisis inferior a 6 ppm de mercaptanos y 100 ppm de disulfuros. El análisis del condensado de vapor de agua del ejemplo II fué inferior a 6 ppm de mercaptanos y 79 ppm de disulfuros, mientras que el análisis de la trampa fría en vacío fué inferior a 6 ppm de mercaptanos y 15 ppm de disulfuros.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo III

- Se endulzaron 72 volúmenes de capa de un nafta que contenía 271 ppm de mercaptano, pasando el nafta a través de una capa de resina como se describe en el ejemplo I.
- 20.

Ejemplo IV

- Se evaluó la capacidad de reducción de mercaptano de la resina Cu⁺⁺ en el procedimiento del ejemplo I, (regeneración con vapor de agua). Sobre los primeros 72 volúmenes de capa, el contenido en mercaptano del hidrocarburo endulzado permaneció consistentemente por debajo del nivel dulce "doctor" de 6 ppm de mercaptanos. Sobre los 130 siguientes volúmenes de capa, el contenido en mercaptano del ofluen
- 25.
- 30.



- te dulce ascendió algo a un contenido del 5 al 20 %, basado en el original contenido en mercaptano de 300 ppm de la alimentación de hidrocarburo. Los últimos valores pueden disminuirse empleando una unidad resinosa de etapas múltiples o una capa más larga para incrementar la capacidad de la resina por volumen unitario de la misma.
- 5.
- El empapado en isopropanol utilizado para eliminar vestigios de agua en la capa resinosa
10. aumentados durante la regeneración con vapor de agua puede ser sustituido por otros procedimientos destinados a eliminar el agua residual. Por ejemplo, después de que la columna resinosa ha sido regenerada mediante vapor de agua o mediante éste y aire, puede
15. mantenerse la capa resinosa a una temperatura del orden de 93,34 °C a 121,11° C. Se aplica un elevado vacío, por ejemplo de 10 mm de Hg absolutos aproximadamente, y se mantiene hasta que todo el agua libre ha hervido de la resina; mientras la resina se encuentra
20. todavía bajo vacío, se inunda la capa con líquido hidrocarburo, tal como queroseno. Cuando los huecos de la capa son completamente llenados de líquido hidrocarburo, se suprime el vacío y se fuerza el queroseno por el diferencial de presión al interior de los huecos internos de las cuentas resinosas. El grado de
25. eliminación de agua de la resina después de la regeneración con vapor de agua depende de gran medida del vacío aplicado; cuanto mas alto sea el vacío, mejor será la eliminación de agua.

30.

Ejemplo V

El procedimiento se lleva a cabo poniendo



MAR 1964

do en contacto el líquido hidrocarburo agrío con una resina Cu⁺⁺ del tipo descrito en el ejemplo I a una temperatura de 65,56° C, y a una velocidad espacial horaria de 18 bajo suficiente presión para mantener la fase líquida durante la operación de endulzamiento.

5. Naturalmente, es posible poner el líquido hidrocarburo que contiene mercaptano en contacto con la capa resinosa, por ejemplo añadiendo la resina a una masa del líquido hidrocarburo, agitando el líquido y separando luego el líquido y la resina por filtración, centrifugación o similar. Sin embargo, la técnica de flujo por capa es más práctica.

10. N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

20. corresponde a una solicitud de patente presentada en América, con fechas 7 de abril de 1.964 y 21 de agosto de 1.964, bajo los números 358.086 y 391.284, accogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los

25. Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTOS PARA EL ENDULZAMIENTO DE COMPOSICIONES HIDROCARBURADAS AGRIAS"; caracterizándose por lo siguiente:

30.



- 1.^a.- Procedimiento para el endulzamiento de composiciones hidrocarbурadas agrias, caracterizado porque comprende el flujo de una composición hidrocarbурada agria que contiene mercaptanos orgánicos
5. de fórmula RSH a través de una capa de una resina de cambio iónico de ácido sulfónico macroporosa en forma de Cu^{++} , convirtiéndose así los mercaptanos orgánicos en parte en SRCu y en parte en disulfuros de fórmula RSSR, representando R en las anteriores fórmulas el
10. residuo hidrocarburo de los mercaptanos orgánicos, y la regeneración de la resina consumida pasando vapor de agua a través de la capa de resina consumida a una temperatura de 107,2 °C a 121,11° C aproximadamente, bajo vacío.
15. 2.^a.- Procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque la capa de resina es una capa de cuentas preferentemente un copolímero en estireno-divinil-benceno.
20. 3.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el citado hidrocarburo agrio se pone en contacto con dicha resina a una temperatura superior a 48,9 °C.
25. 4.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el citado hidrocarburo agrio se pone en contacto con dicha resina a una temperatura de 65,56° C a 93,34° C.
30. 5.^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se eliminan los vestigios de agua en dicha resina, aumentados durante la regeneración con vapor de agua mediante el lavado de dicha



capa con isopropanol antes de reanudar el flujo de la composición de hidrocarburo agrio a través de tal capa.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la eliminación de vestigios de agua en dicha resina, se realiza aplicando un elevado vacío sobre tal capa entre 93,34º C y 121,11º C aproximadamente, hasta que haya sido puesto en ebullición prácticamente todo el agua libre de la citada capa, la inundación de ésta con un hidrocarburo líquido mientras se mantiene dicho vacío, y la supresión del citado vacío después de que tal capa ha sido inundada con el referido hidrocarburo líquido.

7ª.- Procedimientos para el endulzamiento de composiciones hidrocarbурadas agrias, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 MAR. 1965

HOWE-BAKER ENGINEERS, INC.,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY