

21 AGO 1965

31 4943

P.- 29.722

Case 1078



21 AGO 1965

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 5 de Julio de 1.965, con el número 314.943

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 LA OXIDACION ELECTROLITICA DE UN COMPUESTO ACIDO"

Esta invención se refiere a una mejora en los procedimientos para la oxidación electrolítica de compuestos ácidos, y más particularmente a un nuevo método de reducir las necesidades de voltaje de tales procedimientos.

5

Los procedimientos para la conversión electrolítica de compuestos ácidos son conocidos en la técnica. Una de las desventajas de los procedimientos conocidos es la polarización siempre creciente de los electrodos. El voltaje ha de aumentarse para superar esto. Sin embargo, el aumento de voltaje va acompañado de una disminución en el rendimiento de corriente,

10



con lo que se aumenta el coste del procedimiento. El aumento de corriente da también como resultado reacciones secundarias no deseadas. Por consiguiente, hay una clara necesidad de mejoras que eliminen estos inconvenientes.

5 La conversión electrolítica de los mercaptocompuestos, por ejemplo, está ilustrada por la regeneración de disoluciones usadas de hidróxidos de metal alcalino que contienen mercaptidas, como se describe en las Patentes USA Nos. 2.140.194 y 2.654.706 y otras.

10 En la Patente USA Nº 2.856.353 se describe una modificación del procedimiento de conversión electrolítica. En esta modificación, la conversión electroquímica de las mercaptidas en disulfuros se efectúa en presencia del sistema reversible de ferrocianuro-ferricianuro.

15 Aunque las referencias antes mencionadas se refieren a la regeneración de disoluciones usadas de hidróxidos de metales alcalinos, se entiende que las mejoras de la presente invención pueden utilizarse en cualquier procedimiento electrolítico para la oxidación de compuestos ácidos, y particularmente de mercaptocompuestos. Un ejemplo de otro empleo de tal procedimiento es la conversión de mercaptanos, bien s6los o disueltos en un sustrato orgánico, tal como un destilado de hidrocarburo. Se somete, por ejemplo, un destilado sulfuroso o ácido de hidrocarburo, incluyendo gasolina, queroseno, combustible de motores de chorro, o similar, a la conversión electrolítica, para convertir los mercaptanos contenidos en el destilado de hidrocarburo en disulfuros. En otra realización, la presente invención se emplea para la oxidación de sulfuro de hidrógeno y de sus sales, tales como sulfuro de amonio, sulfuro de sodio, sulfuro de potasio y similares, bien

20

25

30

314943



como tales, o en mezcla con gases hidrocarbonados, líquidos hidrocarbonados o agua. Por medio del presente procedimiento se convierten también otros compuestos ácidos, incluyendo, por ejemplo, fenoles, cresoles y xilenoles. Estos procedimientos se efectúan de sustancialmente la misma forma que los descritos en detalle en las referencias expuestas anteriormente.

Puede emplearse cualquier sistema electrolítico adecuado. En los sistemas descritos en las patentes a que anteriormente se ha hecho referencia, el electrolizador puede contener incluso hasta 60 celdas eléctricas en serie, a través de las cuales se hace pasar la disolución de sosa cáustica usada o gastada, y se regenera por aplicación de una corriente eléctrica continua. Los electrodos son de hierro fundido con baño de níquel, de forma de cuadrado de 61 a 91 cm. por 2'54 cm. de espesor, separados por diafragmas de amianto vulcanizados con juntas de caucho. Cada unidad consta de una placa de oxidación anódica y una placa de hidrogenación catódica separadas por una diafragma de amianto. Cada placa tiene un orificio en cada una de sus esquinas, a través de los cuales fluye el producto cáustico. El producto cáustico gastado entra por el orificio inferior, y fluye hacia arriba y diagonalmente hasta el superior antes de entrar en el colector de salida del ánodo. Se provee un grupo similar de orificios para las placas de hidrogenación catódica, que permite la circulación de la disolución cáustica gastada y la liberación de hidrógeno gaseoso. Cuando las placas electrolizadoras separadas por los diafragmas están herméticamente unidas, los orificios forman cuatro canales a lo largo de toda la longitud de la celda.

La celda electrolítica descrita en detalle en una de las patentes a que se hace referencia anteriormente, es de tipo

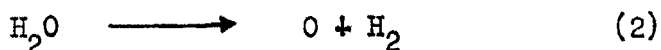


cilíndrico y contiene un ánodo cilíndrico giratorio. Esta patente señala también que también ha dado resultados satisfactorios una serie de placas electródicas positivas y negativas alternativas en una celda rectangular.

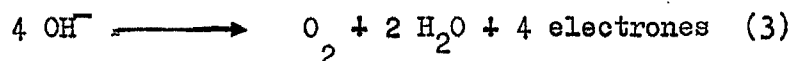
5 Se cree que la conversión de iones de mercaptida en disulfuros se verifica de acuerdo con la ecuación siguiente.



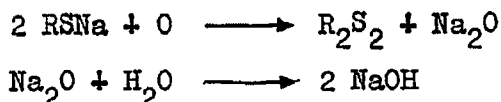
En la regeneración de disoluciones cáusticas usadas, hay agua presente, y el agua se descompone como se expresa en la siguiente ecuación:



La reacción anódica puede escribirse como sigue:



10 La conversión electrolítica de las mercaptidas de sodio en disulfuros se expresa en la siguiente ecuación. También se muestra la ecuación de regeneración de las mercaptidas de sodio a hidróxidos de sodio.



20 En la realización descrita anteriormente, el oxígeno requerido para la conversión se genera in situ. En algunos casos, las disoluciones de mercaptida contienen oxígeno oculto, y el oxígeno puede separarse o puede dejarse permanecer en la carga a la celda electrolítica oxígeno procedente de una fuente externa, para proporcionar el oxígeno requerido para la conversión del mercaptocompuesto. Esta realización es particularmente deseable cuando sustancialmente toda la corriente del ánodo se utiliza para realizar la conversión electroquímica del ión de mercaptida, y no se utiliza la corriente disponible para la descomposición del agua.

25

30

314943



Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la oxidación electrolítica de un compuesto ácido contenido en un electrolito alcalino, que comprende hacer pasar una corriente continua a través de dicho electrolito en presencia de un compuesto de ftalocianina.

La conversión electrolítica puede efectuarse a cualquier temperatura adecuada que puede variar desde 0°C hasta 100°C. o más alta, y preferiblemente desde aproximadamente 15°C hasta aproximadamente 50°C. La corriente eléctrica requerida para el procedimiento dependerá de la concentración de mercaptocompuestos en la carga a la celda electrolítica. En el procedimiento descrito en las publicaciones anteriores, se supone que hay disponible corriente alterna de 240 voltios y 3 fases. Se estima que la energía requerida para la conversión de 100 Kg. por día de azufre de mercaptano es 62 kilovatios. Para la conversión de 225 Kg. por día de azufre de mercaptano, se estima que el requerimiento de energía es de 135 kilovatios.

Cuando se aplica el tratamiento de un destilado de hidrocarburo que contiene mercaptanos, el procedimiento de la presente invención puede emplearse en varias disposiciones. Cuando el destilado de hidrocarburo comprende gasolina, generalmente es deseable separar de la gasolina tanta proporción de los mercaptanos como sea posible, y esto se consigue tratanto primeramente la gasolina con una disolución alcalina. La disolución alcalina que contiene los mercaptanos extraídos se convierte después eléctricamente como se describe en la Memoria. La gasolina sometida a extracción contiene aún una pequeña concentración de mercaptanos, y esta gasolina puede tratarse también electrolíticamente como se describe en la Memoria. Cuando la carga de gasolina original contiene también sulfuro de



hidrógeno, se da preferiblemente a la gasolina un tratamiento de lavado previo con disolución alcalina, y la disolución alcalina que contiene los sulfuros puede tratarse electrolíticamente como se describe en la Memoria, pero preferiblemente en una celda electrolítica distinta de la utilizada para la regeneración de la disolución cáustica que contiene mercaptida.

Como se ha expuesto anteriormente, en una realización de la invención, un sustrato que contiene impurezas ácidas se somete primeramente a tratamiento con un reactivo alcalino. Un reactivo preferido comprende una disolución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio (sosa cáustica) o hidróxido de potasio. Otras disoluciones alcalinas incluyen las disoluciones acuosas de hidróxido de litio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio, aunque en general estos hidróxidos son más caros, y por lo tanto no se prefieren comercialmente para uso comercial. Una disolución alcalina preferida es una disolución acuosa de desde aproximadamente 1% a aproximadamente 50%, y más preferiblemente de 5% a 25% de concentración en peso de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Aun cuando se prefieren las disoluciones acuosas, se entiende que pueden emplearse otros disolventes adecuados, incluyendo, por ejemplo, alcoholes, cetonas o similares, o mezclas de los mismos, bien como tales o diluidos con agua.

Según la presente invención, la conversión electrolítica de compuestos ácidos se realiza en presencia de un compuesto de ftalocianina. Como se ha expuesto anteriormente, esto da como resultado una reducción en la polarización de los electrodos, y por consiguiente una disminución en las necesidades de voltaje. Esto a su vez da como resultado una disminución en el coste del procedimiento, y también la disminución de las reacciones secundarias que tendrían lugar con el aumento de voltaje que de otro modo sería necesario.

314943



La presente invención es aplicable a la regeneración
electrolítica de reactivo alcalino utilizado en presencia de
sulfonato de cobalto ftalocianina. También es aplicable a la de-
sulfuración electrolítica de un fluido hidrocarbonado sulfuroso,
5 efectuando preferiblemente dicha desulfuración en presencia de
ftalocianina carboxilato de vanadio.

Puede emplearse en la presente invención cualquier
compuesto de ftalocianina adecuado, y comprende preferiblemente
una ftalocianina de metal. Las ftalocianinas de metal particular-
mente preferidas incluyen ftalocianina de cobalto y ftalocianina
10 de vanadio. Otras ftalocianinas metálicas incluyen la ftalocia-
nina de hierro, ftalocianina de cobre, ftalocianina de níquel,
ftalocianina de molibdeno, ftalocianina de cromo, ftalocianina
de tungsteno, etc. La ftalocianina de metal, en general, no es
15 fácilmente soluble en disolventes acuosos, y, por lo tanto,
cuando se emplea en una disolución alcalina acuosa, o, para fa-
cilitar su composición, con un vehículo sólido, se prefiere un
derivado de la ftalocianina. Un derivado particularmente prefe-
rido es el derivado sulfonado, tal como el de ftalocianina sul-
20 fonato de cobalto, disponible comercialmente en forma de ftalo-
cianina disulfonato de cobalto, con un pequeño contenido del
monosulfonato. Otro compuesto preferido comprende el ftalocia-
nina sulfonato de vanadio. Estos compuestos pueden prepararse
de cualquier forma adecuada, como por ejemplo haciendo reaccio-
25 nar ftalocianina de cobalto o vanadio con 25-50% de ácido sul-
fúrico fumante. Aunque se prefieren los derivados del ácido sul-
fónico, se entiende que pueden emplearse otros derivados adecua-
dos. Otros derivados incluyen particularmente el derivado car-
boxilado, que puede prepararse, por ejemplo, por la acción del
30 ácido tricloroacético sobre la metalftalocianina metálica, o por
la acción de fosgeno y cloruro de aluminio. En esta última reac-
ción se forma el cloruro de ácido, y puede convertirse en el



derivado carboxilado deseado por hidrólisis convencional.

5 Como se ha expuesto anteriormente, el compuesto de ftalocianina puede emplearse en forma de una disolución en un reactivo alcalino u otra carga que se somete a la conversión electrolítica. En otra realización, el compuesto de ftalocianina puede mezclarse con un soporte sólido y utilizarse en forma de partículas finamente divididas transportadas en la disolución alcalina u otra carga. En esta realización, el compuesto de ftalocianina se mezcla con cualquier soporte adecuado, que pre-feriblemente comprende carbón vegetal activado, coque, u otras formas adecuadas de carbón. En algunos casos, el soporte puede comprender sílice, alúmina o magnesia, o mezclas de las mismas. En un método, las partículas preformadas del soporte sólido se empapan en una disolución que contiene el compuesto de ftalocianina, después de lo cual se decanta el exceso de disolu-
10 ción, y el compuesto se utiliza como tal o se somete a un tratamiento de secado, calentamiento suave, soplado con aire, hidrógeno o nitrógeno, o tratamientos sucesivos empleando dos o más de estas operaciones, antes de su empleo. En otros métodos de preparar el compuesto sólido, puede rociarse o verterse una disolución del compuesto de ftalocianina sobre las partículas del soporte sólido, o tales partículas pueden bafiarse, suspen-derse, sumergirse o ponerse en contacto de otra forma con una disolución del compuesto de ftalocianina. La concentración del
15 compuesto de ftalocianina en la mezcla puede variarse desde 0.1% a 10% en peso, o más, de la mezcla.

20 El compuesto de ftalocianina se utiliza en cualquier concentración adecuada. Generalmente se emplea en concentraciones comparativamente bajas, que pueden variar de 1 a 100 partes por millón de compuesto de ftalocianina, basado en lo cargado
30

314943



al convertidor electrolítico. No obstante, se entiende que cuando se desee puede utilizarse una concentración mayor de ftalocianina y puede variar hasta 5000 partes por millón o más.

5 El compuesto de ftalocianina puede aplicarse también al ánodo, por recubrimiento o impregnación.

EJEMPLO I

Este ejemplo refiere la oxidación de mercaptanos en ausencia de oxígeno añadido, utilizando un microelectrodo de alambre de platino. Para el electrodo de referencia se utilizó óxido de plata/plata (Ag_2O/Ag), y se conectó con la celda de electrólisis a través de un puente de tubo de vidrio que contenía NaOH 2 normal. La resistencia eléctrica de este electrodo es despreciable para el trabajo polarográfico, y es adecuada para su uso con disoluciones fuertemente alcalinas. La disolución utilizada en este ejemplo era n-heptil mercaptano 0'003 molar, y NaOH 1 normal. El mercaptano se preparó en forma de una disolución en metanol, y se añadió en esta forma al hidróxido de sodio. La disolución contenía 2% en volumen de metanol.

20 Las evaluaciones se hicieron utilizando un polarógrafo registrador. Los polarogramas se ajustaron en el intervalo de aproximadamente -0'8 v. a 0'0 v.

Se registró la variación de salida de corriente para el voltaje aplicado variado continuamente.

25 Se evaluó primero, de la forma descrita anteriormente, una muestra de control de la disolución de ensayo. En el intervalo de potencial utilizado no tiene lugar ninguna oxidación sustancial del mercaptano en el electrodo de platino. Otros experimentos indicaron que la oxidación rápida del mercaptano no tiene lugar a menos que el voltaje se aumente hasta un nivel en que tiene lugar la descomposición del electrolito.

30



314943

El electrodo de alambre de platino se recubrió después con ftalocianina monosulfonato de cobalto sumergiendo el electrodo en una disolución del compuesto de ftalocianina. Cuando se evaluó de la misma manera que la descrita anteriormente, la corriente se elevó hasta 120 microamperios, lo que indicaba una alta velocidad de oxidación del mercaptano.

Los anteriores datos muestran que el recubrimiento del electrodo de alambre de platino aumentó considerablemente la oxidación de los mercaptanos al mismo intervalo de voltaje.

EJEMPLO II

Esta evaluación se hizo utilizando el mismo equipo descrito en el Ejemplo I, excepto en que el potencial aplicado se mantuvo constante a -0.25 v., y en que se incluyó como disolución de ensayo una disolución que contenía una parte por millón de ftalocianina monosulfonato de cobalto en hidróxido de sodio diluido. Cuando se evaluó de la manera anterior, la disolución de ensayo que contenía el compuesto de ftalocianina dió como resultado una rápida elevación de la corriente hasta aproximadamente 210 microamperios en aproximadamente $1\frac{1}{2}$ minutos. Esto indica que el compuesto de ftalocianina fué absorbido rápidamente sobre el electrodo de alambre de platino. Por consiguiente, este experimento demuestra la conversión mejorada del compuesto de mercaptano cuando la electrólisis se efectúa en presencia del compuesto de ftalocianina.

EJEMPLO III

Primero se lavó previamente gasolina craqueada térmicamente que contenía sulfuro de hidrógeno y mercaptanos con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 5%, para separar el sulfuro de hidrógeno. La gasolina previamente lavada se trató después con disolución acuosa de hidróxido de potasio al 20%

314943



5 que contenía 10 partes por millón de ftalocianina sulfonato de vanadio. La disolución de hidróxido de potasio que contenía mercaptidas y compuesto de ftalocianina se sometió entonces a la conversión electrolítica en una celda electrolítica de filtro-
10 prensa como se describe en las patentes mencionadas anteriormente. En una planta que trataba 795 metros cúbicos por día de gasolina craqueada, se separaron y convirtieron de la forma descrita anteriormente 97'6 Kg. aproximadamente de azufre de mercaptano. La disolución de hidróxido de potasio regenerada se recicla después para su empleo posterior en el tratamiento de gasolina craqueada de sulfurosa.

EJEMPLO IV

15 Una fracción de cabeza de un fraccionador de una refinería contenía amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Por enfriamiento de los vapores se formó sulfuro de amonio. El agua suministrada durante la condensación disolvió el sulfuro de amonio. El agua que contenía sulfuro de amonio se sometió después a oxidación electrolítica en presencia de ftalocianina carboxilato de cobalto, de la forma descrita anteriormente en la Memoria. Esto oxidó
20 de un modo efectivo el sulfuro de amonio, y permitió la separación del azufre del agua.

N O T A

25 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:

30 1.- Un procedimiento para la oxidación electrolítica de un compuesto ácido contenido en un electrolito alcalino que comprende hacer pasar una corriente continua a través de dicho electrolito en presencia de un compuesto de ftalocianina.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto ácido está seleccionado del grupo que consta de mercaptanos, mercaptidas, sulfuro de hidrógeno y sales de sulfuro de hidrógeno.

5 3.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se disuelve el compuesto de ftalocianina en el electrolito alcalino.

10 4.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se compone o mezcla el compuesto de ftalocianina con un soporte sólido en partículas, que es mantenido en contacto con el electrolito.

15 5.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2 en el que la corriente es hecha pasar a través del electrolito por medio de un ánodo y un cátodo en contacto con dicho electrolito, y el compuesto de ftalocianina está asociado con dicho ánodo.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el compuesto de ftalocianina está asociado con el ánodo en forma de un recubrimiento.

20 7.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el ánodo está impregnado con el compuesto de ftalocianina.

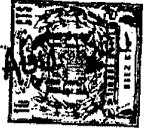
8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el electrolito alcalino comprende una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino.

25 9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la corriente continua es hecha pasar a través de una solución de hidróxido sódico que contiene mercaptidas disueltas en ella y que ha sido formada sometiendo un destilado hidrocarbonado que contiene mercaptano a contacto con una solución acuosa de hidróxido sódico.

30

314943

21



10.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la corriente continua es hecha pasar a través de la solución acuosa de hidróxido sódico que contiene mercaptidas, mientras dicha solución está en contacto con un destilado hidrocarbonado que contiene mercaptanos.

5

11.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el compuesto de ftalocianina está seleccionado del grupo que consta de ftalocianina de cobalto, ftalocianina sulfonato de cobalto, ftalocianina carboxilato de cobalto, ftalocianina de vanadio, ftalocianina sulfonato de vanadio y ftalocianina carboxilato de vanadio.

10

12.- Un procedimiento para la oxidación electrolítica de un compuesto ácido.

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

15

La presente memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

21 AGO. 1965

Alberto de Elzaburo
En Firma

MCC. 21. 314