

P - 38.234

352913

Case 1207

Memoria descriptiva

18 JUN 1963



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA ELIMINAR LOS MERCAPTO-
COMPUESTOS DE UN DESTILADO DE UN HIDROCARBURO DE CO-
LOR DEGRADABLE, IMPURIFICADO POR LOS MISMOS" (Clase
Internacional 610g)



Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para oxidar los mercapto-compuestos contenidos en un destilado de un hidrocarburo, de color degradable impurificado por los mismos, para obtener un producto de contenido disminuido en mercapto-compuestos, sin que cambie apreciablemente su color. La idea de la presente invención, ha surgido del conocimiento de que los fenómenos de degradación de color, que afectan, comunmente a los procesos de eliminación de mercapto-compuestos, catalizados por ftalocianinas, de destilados de hidrocarburos que contienen sustancias orgánicas ácidas, no es una característica inherente a dicho proceso. Se ha encontrado ahora, que las reacciones secundarias en tales procesos catalizados por ftalocianinas, que generan compuestos coloreados indeseables, no proceden simultáneamente, con las reacciones principales de oxidación del mercapto-compuesto. Más bien, en condiciones apropiadas, las reacciones de formación de color ocurren a continuación. Sacando partido de este descubrimiento, el presente invento comprende la utilización de una cantidad crítica de oxígeno, en un proceso de eliminación de mercapto-compuestos, catalizado por ftalocianinas, con objeto de oxidar dichos mercapto-compuestos sin activar las reacciones secundarias indeseadas que originan la producción de compuestos coloreados.

Desde la época de las lámparas de queroseno, la industria del petróleo se ha enfrentado con la necesidad de obtener destilados que tengan características de color preferentes. Por lo general, el tipo de color que se desea es el denominado "incoloro", color que se caracteriza



quizas, de la mejor manera, haciendo referencia al agua pura. Para obtener destilados de este color, se necesita que éstos carezcan de componentes coloreados. Este requisito tiende a ser particularmente significativo en el mercado de hidrocarburos de grado de destilación medio, tales como querosenos, fuel-oil, petróleo de arder y semejantes. En la práctica actual, la industria impone a menudo requisito de color, en los términos de una especificación mediante uno o más de los diversos métodos normalizados de determinación de color, del cual el método Saybolt, conforme al método de ensayo ASTM, D-156, es bien conocido por los expertos en la técnica. La escala Saybolt se extiende desde alrededor de +30, para líquidos incoloros hasta unos + 15, para líquidos ligeramente amarillos, y desde 0 para líquidos francamente amarillos, a valores por debajo de -16, para líquidos amarillo oscuros. Correspondiendo con esta escala de números Saybolt, el requisito típico para las característica de color, corresponde, por lo general, a una especificación de un número Saybolt más claro que + 20, aproximadamente, lo que implica preferencia hacia los colores que se aproximan al "incoloros".

Justamente, el porque este requisito de color está impuesto en la Industria, es algo difícil de explicar, ya que no hay duda de que la presencia de algo de color en una fracción de un hidrocarburo tal como que el queroseno, no perjudica sus características de combustión. No obstante, las tradiciones del mercado dictan el que ciertas fracciones de hidrocarburos no se venderán con facilidad si no cumplen las especificaciones de color, es



decir, si no se acercan al deseado color (incoloro).

Este nivel de color ha sido difícil de obtener a causa de la imposición frecuente de otro requisito: la eliminación de los mercapto-compuestos (es decir, los mercaptanos, tiofenoles y sus sales).

Estos mercapto-compuestos afectan, sustancialmente, la comerciabilidad de los destilados de hidrocarburos que los contienen, a causa de su olor desagradable y a la necesidad de cumplir un ensayo arbitrario, el "ensayo doctor", que no puede ser satisfecho si hay más de una mínima cantidad de mercaptano presente. Un procedimiento ampliamente usado para oxidar estos mercapto-compuestos a disulfuros, menos reprobables, utiliza un catalizador de ftalocianina.

Se ha pensado, hasta ahora, dada la gran experiencia que se tiene de este proceso, que estaba demostrado de manera concluyente, que los "stocks" de color sensible, se degradaban en su color inevitablemente, por este proceso. Como se indica en un ejemplo que figura como apéndice de la presente discusión, la eliminación de mercapto-compuestos, catalizada por ftalocianina de queroseno, que tiene un color Saybolt inicial de + 30 aproximadamente, dá por resultado típico, un queroseno tratado que tiene un color Saybolt menor de + 20. En marcado contraste con estas observaciones de la técnica anterior, se ha encontrado ahora, que este proceso de eliminación de mercapto-compuestos con ftalocianina, puede realizarse sin que tengan lugar las reacciones secundarias indeseadas de degradación de color. Además se ha encontrado que el parámetro clave, que gobierna este fenómeno de degradación de



color, es la cantidad de oxígeno presente en el sistema durante dicha reacción de eliminación de mercapto-compuestos.

Aunque se comprende completamente, todavía, se piensa ahora que este fenómeno de degradación de color, está asociado con la presencia, en el destilado del hidrocarburo, de precursores de color, tales como componentes fenólicos. Se entiende por componentes fenólicos, hidrocarburos sustituidos o no, que tienen unido a ellos, uno o más grupos hidroxilo, tales como el fenol, los cresoles, los aminofenoles, los oxilenoles, nitrofenoles, los ácidos fenol-sulfónicos, los fenoles halogenados, los fenoles alcohol-sustituidos y otros fenoles sustituidos. Durante el curso de la citada reacción de eliminación de mercapto-compuestos, estos componentes fenólicos, se oxidan, aparentemente a compuestos fuertemente coloreados. Por ejemplo, se piensa que los polialcoholfenoles se oxidan a quinonas fuertemente coloreadas. Con bastante sorpresa, se ha encontrado ahora, que estas reacciones secundarias de degradación de color, no proceden a la vez, que la reacción de oxidación de los mercapto-compuestos, sino que tienen lugar a continuación. Se ha descubierto que los mercapto-compuestos, suprimen la oxidación de estos precursores de color y que la degradación sustancial de color tiene lugar solamente después de que los mercapto-compuestos han sido sustancialmente convertidos. Teniendo en cuenta este descubrimiento, la presente invención, requiere que la cantidad de oxígeno inyectado en el sistema, para la reacción de eliminación de tales mercapto-compuestos, se limita a un valor menos de 1,4 veces la



5 cantidad mínima estequiométrica necesaria, para efectuar la oxidación de todos los compuestos con azufre mercaptánico a los disulfuros correspondientes. Esta limitación crítica proporciona un proceso capaz de eliminar sustancialmente los mercapto-compuestos, sin que tenga lugar la degradación de color del destilado.

10 Por esto, la presente invención, tiene por objeto principal, proporcionar un procedimiento mejorado de eliminación de mercapto-compuestos, que no cambie, sustancialmente, las características de color del destilado tratado.

15 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento mejorado para eliminar los mercapto-compuestos de un destilado de un hidrocarburo, de color degradable impurificado por los mismos, sin afectar apreciablemente a su color, que comprende la oxidación de los compuestos de azufre mercaptánico, contenidos en dicho destilado, en presencia de un reactivo alcalino, un catalizador de ftalocianina y oxígeno en una cantidad menor de 0,70 átomos aproximadamente, por átomo de azufre mercaptánico.

20 Otras realizaciones y objetos de la presente invención, incluyen diversas clases de destilados de hidrocarburos de color degradable, impurificados por mercapto-compuestos, los catalizadores de ftalocianina particularmente preferidos, y los tipos de reactivos alcalinos, que se manifiestan en la siguiente discusión.

30 Antes de considerar los detalles de la presente invención, es conveniente definir varios de los términos y frases empleadas en esta descripción. La frase "color



Saybolt" se refiere al valor obtenido utilizando la bien conocida escala Saybolt, que, como se ha mencionado anteriormente, toma los valores desde + 30, aproximadamente, para líquidos incoloros, a + 15 aproximadamente para líquidos ligeramente amarillentos y desde 0 a -16 y por debajo, para líquidos amarillo oscuros. La frase "color aceptable", se entiende que denota un valor del color que se encuentra por encima de + 20 aproximadamente, en la escala Saybolt. La frase "sin afectar sustancialmente al color" se entiende, se refiere a un cambio en el color Saybolt inicial del destilado, en una cantidad menor de 2 a 3 unidades de color Saybolt. La frase "destilado de un hidrocarburo de color degradable" se entiende, se refiere a destilados de hidrocarburos, impurificados por mercapto compuestos, que habitualmente sufren un cambio de color de 8 unidades Saybolt aproximadamente, por lo menos, en un proceso de eliminación de tales mercapto-compuestos con ftalocianina. Es decir, esta frase incluye aquellos destilados de hidrocarburos que poseen constituyentes de color sensible que reaccionan produciendo la degradación apreciable de color, cuando se tratan con exceso de oxígeno en presencia de un catalizador de ftalocianina. El término "destilado de hidrocarburo", se entiende, se refiere, a una porción de aceite crudo de petróleo, de una mezcla de hidrocarburos, de un aceite de pizarras bituminosas, o de un destilado de alquitrán de hulla, que hierven dentro de una zona de temperatura dada. La frase "azufre mercaptánico" se refiere al azufre que se encuentra presente en los mercapto-compuestos.



El procedimiento mejorado de la presente invención, es especialmente útil en la oxidación de destilados de hidrocarburos, más pesados, que contienen mercapto-compuestos, y que son de color degradable debido a la presencia de compuestos fenólicos. Tales destilados incluyen, en particular, querosenos, petróleos de arder y aceites combustibles. Otros destilados de hidrocarburos, pesados, pueden incluir aceites disolventes, combustibles para motores diesel, fuel-oil, lubricantes, y combustibles para motores a chorro. Estos destilados de hidrocarburos, más pesados, contienen, por lo general, cantidades apreciables de mercaptanos, tiofenoles y compuestos fenólicos, lo que les hacen particularmente adecuados para el procedimiento de la presente invención. Además, estos destilados de hidrocarburos con bastante frecuencia no tienen buen mercado, a menos que estén libres de sustancias coloreadas. Aunque el presente procedimiento es aplicable, en particular, al tratamiento de oxidación de estos destilados de hidrocarburos, más pesados, se comprende que el procedimiento puede usarse, también para la oxidación de otros destilados que contengan mercapto-compuestos, entre los que se incluyen: Gasolinas de destilación directa, gasolina de cracking y bencinas pesadas. Se han obtenido resultados excelentes en la eliminación de mercapto-compuestos de querosenos, impurificados de color sensible. El destilado a tratar por el procedimiento de la presente invención, puede someterse previamente, si se desea a un pre-lavado con una sustancia cáustica, diluída, con objeto de eliminar los ácidos nafténicos y el sulfuro de hidrógeno, para prevenir o retardar, apreciablemente la formación de emulsiones durante el proceso de eliminación



de mercapto-compuestos. Sin embargo, en muchos casos, pueden obtenerse buenos resultados, sin tratar previamente al destilado de hidrocarburo, como se conoce bien en la técnica de tal proceso. En vista de la eliminación de oxígeno, crítica, de la presente invención, es preferible que los destilados sean recientemente preparados. Esto es, es preferible que estén todavía a las temperaturas elevadas que siguen a la destilación u otros procesos de refinado, que llevan consigo el calentamiento del material. Esta preferencia, últimamente citada, facilita el control de la cantidad de oxígeno disuelto y arrastrado en el destilado de hidrocarburo, cuyo control, como se verá después, es una etapa clave para el logro de los resultados mejorados de la presente invención. Por otra parte, si el destilado que debe tratarse, ha de almacenarse durante un período de tiempo considerable, entre el momento en que se prepara y el momento en que se somete a la eliminación de mercapto-compuestos es preferible que se almacenen bajo nitrógeno o se emplee cualquier otro medio adecuado, para que su contenido en oxígeno disuelto permanezca a un nivel bajo. En general, los materiales a tratar por el procedimiento de la presente invención, contienen azufre mercaptánico, en una cantidad que, típicamente está comprendida entre unas 25 partes por millón, en peso, y unas 250 partes por millón o más. Se desea reducir este nivel de azufre mercaptánico en un orden de magnitud aproximadamente, o más.

Como se ha indicado anteriormente, se usa en la presente invención, un catalizador de ftalocianina. Puede usarse cualquier catalizador de ftalocianina adecuado y



preferiblemente, éste comprende una ftalocianina metálica. Las ftalocianinas metálicas preferidas en particular, son la ftalocianina de cobalto, y la ftalocianina de vanadio. Otras ftalocianinas metálicas adecuadas son la ftalocianina de hierro, ftalocianina de cobre, ftalocianina de níquel y ftalocianina de cromo. La ftalocianina metálica, por lo general, no es fácilmente soluble en disolventes acuosos. Por ello se prefiere un derivado de la ftalocianina para ser usado en una solución alcalina acuosa o para facilitar el mezclado con un soporte sólido. Derivados particularmente preferidos son los derivados sulfonados. Así, un catalizador de ftalocianina especialmente preferido, comprende la ftalocianina de cobalto sulfonada. Otro catalizador preferido comprende la ftalocianina de vanadio sulfonada. Estos compuestos pueden obtenerse de cualquier procedencia o prepararse por cualquier método adecuado, como por ejemplo, haciendo reaccionar ftalocianina de cobalto o de vanadio con ácido sulfúrico fumante de 25-50%. Mientras los derivados sulfonados de los ácidos sulfónicos son los preferidos, se comprende que pueden emplearse otros derivados polares, adecuados. Otros derivados incluyen particularmente los derivados carboxilados que pueden prepararse por ejemplo, por reacción del ácido tricloroacético con la ftalocianina metálica o por reacción del fosgeno y el cloruro de aluminio. En esta última reacción se forma el cloruro de ácido y puede convertirse en el deseado derivado carboxilado por hidrólisis convencional.

Aunque en algunos casos, puede utilizarse una solución del catalizador de ftalocianina, en una realiza-



ción preferente, el catalizador se emplea como lecho fi-
jo en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos.
Según esto, el catalizador se prepara como mezcla con un
soporte sólido. Puede emplearse cualquier soporte adecua-
do y preferiblemente tal soporte está constituido por car-
bón activo, coque u otra forma adecuada de carbón. En
algunos casos, el soporte puede estar constituido por
sílice, alúmina, magnesia, o sus mezclas. El cataliza-
dor sólido se prepara de cualquier manera adecuada. En
uno de los métodos, las partículas, previamente forma-
das, del soporte sólido, se humedecen con una solución
que contiene el catalizador de ftalocianina, después de
lo cual, el exceso de solución se escurre y el cataliza-
dor se usa tal como está, o se somete a un tratamiento
deseccante, tal como calentamiento suave, o pasando aire,
hidrógeno o nitrógeno. También, puede prepararse el ca-
talizador usando dos o más de estos tratamientos antes
de su uso en la oxidación. En otros métodos de prepara-
ción de la mezcla sólida, una solución del catalizador
de la ftalocianina puede pulverizarse o verse sobre
las partículas del soporte sólido, o dichas partículas
pueden bañarse, suspenderse, sumergirse o ponerse en
contacto de otra forma, con la solución catalítica, la
concentración del catalizador de la ftalocianina en la
mezcla puede estar comprendida entre el 0,005 y el 10%
aproximadamente del peso de la mezcla, con un valor pre-
ferente comprendido entre 0,01% y 1,0% aproximadamente.

Según la presente invención, la reacción de
oxidación se efectúa en presencia de un reactivo alcali-
no. Se emplea cualquier reactivo alcalino adecuado, capaz
de reaccionar con el mercapto compuesto, débilmente áci-



do, y formar iones mercaptida, lo que se piensa, constituye una etapa esencial en la reacción de oxidación total. Un reactivo alcalino preferente comprende hidróxido sódico (sosa cáustica) o hidróxido potásico (potasa cáustica).

5 Otros reactivos alcalinos incluyen los hidróxidos de litio, de rubidio y de cesio, aunque, estos hidróxidos son generalmente más caros y, por ello, no son los preferidos para un uso comercial.

10 Las soluciones alcalinas preferidas, son soluciones acuosas de hidróxido sódico o potásico de concentración comprendida entre 1% y 50% en peso, aproximadamente, y, más particularmente, entre 5 y 25 % aproximadamente. En algunos casos, puede usarse, como reactivo alcalino, un álcali alcohólico, para mercapto-compuestos de tratamiento muy difícil, en algunos destilados de hidrocarburos. Además pueden añadirse otros agentes al reactivo alcalino para incrementar la solubilidad de los mercapto-compuestos, con objeto de acelerar el grado de formación del ión mercapturo. Agentes típicos de esta clase
15 son: el isobutirato de sodio, el hidróxido amónico, el sulfóxido de dimetilo y otros, bien conocidos por la técnica.

20 La relación del volumen del reactivo alcalino al volumen del destilado de hidrocarburo, puede escogerse dentro de una amplia zona, lo que depende de la naturaleza y concentración de los mercapto-compuestos contenidos en el destilado, impurificado por los mismos. El objeto es conseguir un contacto íntimo entre las dos fases y un grado adecuado de transferencia de los mercapto-compuestos, desde la fase del hidrocarburo a la fase alcalina.
25
30



Comunmente, se obtiene buenos resultados con una relación volumétrica comprendida entre 0,0001 y 1,0 aproximadamente, aunque puede utilizarse, si se desea, una relación más alta. El reactivo alcalino puede inyectarse en el interior de la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, de forma continua o intermitente. En la realización preferente de esta invención, en que se usa como catalizador una mezcla de un compuesto de ftalocianina y carbón activo, dicha mezcla catalítica puede humedecerse previamente con el reactivo alcalino, ponerse en servicio y después periódicamente, restituirse a su contenido inicial en reactivo alcalino, mediante inyecciones intermitentes de éste.

Como se ha indicado anteriormente, la eliminación de los mercapto-compuestos, contenidos en el destilado de hidrocarburo, se efectúa oxidando tales compuestos a disulfuros, Por tanto se encuentra presente en la mezcla de reacción de un agente oxidante. El oxígeno es el preferido particularmente. Es una característica esencial de la presente invención, el que la cantidad de oxígeno utilizada se controla cuidadosamente, con objeto de que la cantidad de oxígeno de todas procedencias, presente en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, sea menor de 1,4 veces la cantidad mínima estequiométrica, necesaria para efectuar la oxidación de todo el azufre mercaptánico, contenido en el destilado de hidrocarburo impurificado por dichos compuestos. Como consecuencia del hecho de que un átomo de oxígeno oxida dos átomos de azufre mercaptánico a los correspondientes disulfuros, el oxígeno debe encontrarse presente en la zona de elimina-



150

ción de los mercapto-compuestos en cantidad inferior a 0,70 átomos de oxígeno por átomo de azufre mercaptánico. Puede haber suficiente oxígeno ocluido o disuelto en el destilado de hidrocarburo, para satisfacer este requisito crítico, lo que depende de la concentración de azufre mercaptánico en dicho destilado de hidrocarburo. En muchos casos, la cantidad de oxígeno disuelto u ocluido es muchas veces mayor que esta cantidad crítica. Por tanto, es necesario eliminar una parte apreciable de este oxígeno disuelto. En este punto, debe admitirse que esta es, probablemente, la razón por la que la técnica anterior no ha sido capaz de conseguir los resultados de la presente invención. La técnica anterior, ignorante de la dependencia crítica de las reacciones de formación de color, de la cantidad de oxígeno presente en el medio de reacción, enseñó la utilización de cantidades de oxígeno excesivas. Por el contrario, se ha descubiertohora que, en muchos casos, el oxígeno debe ser eliminado del destilado de hidrocarburo antes de inyectarle en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos. Los mejores resultados se obtienen cuando se elimina sustancialmente el oxígeno-excesivo disuelto en el destilado de hidrocarburo antes de inyectarle en dicha zona. Esto se realiza de manera conveniente por cualquier sistema adecuado, como purgando el destilado de hidrocarburo con nitrógeno o cualquier otro gas adecuado carente de oxígeno. Igualmente, es importante que la cantidad de aire ocluido o disuelto en el reactivo alcalino, se controle cuidadosamente con objeto de que la suma total del oxígeno que llega a la zona de eliminación de los mercapto-compues-



tos, se encuentre por debajo del límite crítico. En los casos en que es necesario añadir oxígeno a dicha zona, esto se hace burbujeando aire en el interior del recipiente de contacto en cantidad controlada, con objeto de alcanzar la deseada cantidad de oxígeno. Preferiblemente, el oxígeno se encuentra presente en una cantidad comprendida entre 1,0 y 1,4 veces, aproximadamente, la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar la totalidad del azufre mercaptánico a disulfuro. Esto corresponde a 0,50-0,70 átomos de oxígeno aproximadamente, por átomo de azufre mercaptánico.

Las condiciones de oxidación empleadas en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, no son críticas y pueden escogerse dentro de límites muy amplios. Por ejemplo, la reacción de oxidación se efectúa por lo general, a una temperatura comprendida entre la del ambiente y unos 93°C, cuando se trabaja a la presión atmosférica, o si se desea, a una temperatura más alta, que puede llegar hasta unos 204°C o más, cuando se trabaja a presiones superiores a la atmosférica. Usualmente, es preferible utilizar una temperatura comprendida entre 10°C y 66°C, aproximadamente. La presión se ajusta para asegurar la solubilidad de la cantidad crítica de oxígeno en el destilado de hidrocarburo, según sea la temperatura elegida. Típicamente, esto da por resultado la presión entre 0,68 y 10,2 atmósferas manom. aproximadamente que se emplea en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos.

El tiempo de contacto de las sustancias reaccionantes con el catalizador puede ajustarse, por lo general, para obtener el nivel deseado de eliminación de



dichos mercapto-compuestos, y puede oscilar dentro de límites amplios, lo que depende de la naturaleza y concentración de tales compuestos, la viscosidad y temperatura del destilado impurificado por los mismos y la vida acumulada del catalizador. Por lo general, este no es un parámetro crítico y puede escogerse dentro de una amplia zona, que vá desde un minuto, aproximadamente, a unas 5 horas o más. En la realización preferente en que se emplea un lecho de un catalizador de ftalocianina soportado, granular, es preferible usar una velocidad de paso de líquido en el espacio de una hora (velocidad espacial horaria de líquido, es decir, volúmenes de hidrocarburos introducidos en la zona de eliminación de mercapto-compuestos, por hora, divididos por el volumen total del catalizador, dentro de dicha zona) que generalmente, está comprendida entre 0,2 y 15,0 aproximadamente siendo el valor más preferido el comprendido entre 1 y 10 aproximadamente.

El procedimiento de la presente invención puede realizarse de cualquier forma adecuada, o bien en forma de tandas o en forma continua. En un proceso de tandas, el destilado de hidrocarburo, impurificado por mercapto-compuestos, se introduce en una zona de eliminación de los mismos, que contiene el catalizador de ftalocianina, el reactivo alcalino, y el oxígeno, en las cantidades especificadas previamente. De preferencia, se equipa la mencionada zona con agitadores u otros medios de mezclado, para conseguir una interposición íntima.

En un proceso continuo, el destilado de hidrocarburo impurificado por mercapto-compuestos, el reactivo



alcalino, y la cantidad crítica de oxígeno, pueden pasarse al interior de la zona de eliminación de tales mercapto-compuestos, en forma concurrente. En una realización preferida, el catalizador se dispone en forma de lecho fijo en dicha zona y el destilado de hidrocarburo impuro, la cantidad crítica de oxígeno y el reactivo alcalino, pasan a la deseada temperatura y presión, a ponerse en contacto con el catalizador, en forma de flujo ascendente, descendente, o radial. La mezcla reaccionante que resulta de la zona de eliminación de mercapto-compuestos, se pasa entonces, a una zona de separación. En esta tiene lugar la separación del destilado de hidrocarburo, tratado, y el reactivo alcalino. Este destilado de hidrocarburo, tratado, puede en algunos casos, lavarse adicionalmente con agua, con objeto de eliminar cualquier cantidad del reactivo alcalino ocluida, y desecarse convencionalmente. El reactivo alcalino obtenido de la zona de separación, típicamente, se reúne y se retorna a la zona de eliminación de los mercapto-compuestos.

Prescindiendo de la particular operación empleada, se ha descubierto que el destilado de hidrocarburo tratado, que se obtiene según el procedimiento de la presente invención, no sufre ninguna degradación de color sustancial, en su paso a través de la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, citada. Antiguamente, los mismos destilados de hidrocarburo experimentaban, por lo general, una degradación de color tan intensa, que era necesario, invariablemente, someter dichos destilados de hidrocarburo, tratados, a etapas adicionales de tratamiento a adsorción, destinadas a eliminar las sustancias coloreadas. Por consiguiente, es característico



de la presente invención, el que los productos tratados según el procedimiento de la misma, no necesitan ningún tratamiento adicional, posterior, con objeto de que cumplan las especificaciones de color.

5 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar, además la novedad, utilidad y forma de operar en la presente invención, pero no con la intención de restringirla indebidamente.

EJEMPLO I.-

10 Un queroseno comercial, con punto de ebullición inicial de 170°C, un punto de ebullición final de 273°C, un contenido en azufre mercaptánico de 58 partes por millón, un color Saybolt de + 30, un peso específico de 0,8137 a 15,6°C y un índice de acidez de 0,002, se trató
15 en una instalación para eliminar los mercapto-compuestos, a escala de Laboratorio. El catalizador usado en dicha instalación, consistía en un lecho fijo de una mezcla de ftalocianina de cobalto sulfonada, sobre carbón activo, que se preparó como sigue: Una sustancia soporte de carbón (suministrada bajo el nombre registrado de "Nuchar Ty-
20 pe WA") en gránulos con un diámetro nominal comprendido entre 0,42 y 0,59 mm, se humedeció en una solución de ftalocianina de cobalto sulfonada, durante un cierto periodo de tiempo, dando por resultado la impregnación de la
25 ftalocianina en una cantidad aproximada al 0,05% en peso de la mezcla resultante. Después, dicha mezcla resultante se filtró de la solución y se secó. La mezcla seca se introdujo entonces en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, y se saturó con una solución de hidróxido
30 sódico que tenía un peso específico de 1,074 a 15,6°C.



El queroseno comercial se sometió a un análisis convencional de oxígeno y se encontró que contenía 80 partes por millón (ppm) de oxígeno disuelto. Como quiera que la cantidad teórica necesaria para oxidar 59 ppm. de azufre mercaptánico son, solamente, 14 ppm de oxígeno, fué necesario eliminar una parte considerable de dicho oxígeno del queroseno, con objeto de entrar en el campo de la presente invención. Sin embargo, con objeto de poner de manifiesto más claramente los resultados perfeccionados de la presente invención, se realizó una operación de control preliminar, siguiendo el procedimiento normal en la técnica, para la eliminación de mercapto-compuestos de este tipo de queroseno.

En la operación, de control, el queroseno que contenía oxígeno, y aire, en las cantidades que se indican en la Tabla I siguiente se pusieron en contacto con el catalizador, saturado de compuesto caústico, mantenido en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos. Periódicamente se inyectó compuesto caústico adicional en dicha zona, mezclado con el material de carga del hidrocarburo, para mantener el catalizador saturado de compuesto caústico. Comúnmente, esto requiere de 10 a 20 cc., aproximadamente de la solución caústica a inyectar cada 24 horas. La zona se mantuvo a una temperatura de 50°C y una presión, controlada, de unas 6,8 atmósferas. La velocidad de paso de líquido en el espacio de una hora (VLESH) varió a lo largo de la operación como se indica en la Tabla I. El efluente de dicha zona se pasó a una zona de separación en donde se separaron una fase caústica y una fase constituida por el destilado de hidrocarburo, tratado. Esta última fase se retiró entonces de la zona de separación, se lavó con agua para eliminar cualquier compuesto caús-



5

tico ocluido, y se pasó entonces, por un lecho salino para eliminar el agua residual. En este punto se midió el color Saybolt del destilado tratado. Después el destilado tratado se pasó a través de un lecho arcilloso de atapulgita. El color Saybolt del producto que salía de los lechos arcillosos, se determinó de nuevo. Los resultados de este experimento se relacionan en la Tabla I siguiente.

13.6.68



TABLA I

Período nº	Hidrocarburo velocidad de carga cc/hora	(VLEH) Basado en el hidró - carburo	Exceso de Oxígeno #	Ppm S Mercaptá- nico	Saybolt an- tes de la arcilla	Color después de la arcilla.
1	200	2,0	8,5	4-6	17-16	30-21
2	200	2,0	8,5	5-6	12	21-20
3	500	5,0	3,1	8-9	19	17-19
4	500	5,0	3,1	6-8	21-19	28-23
5	500	5,0	3,1	7-5	18	20-22
6	500	5,0	3,1	7-6	18	22-21

TABLA I

Periodo nº	Hidrocarburo velocidad de carga cc/hora	(VLEH) Basado en el hidro - carburo	Exceso Oxígeno
1	200	2,0	8,5
2	200	2,0	8,5
3	500	5,0	3,1
4	500	5,0	3,1
5	500	5,0	3,1
6	500	5,0	3,1

5

10



I

Exceso de Oxígeno =	Ppm S Mercaptánico	Saybolt antes de la arcilla	Color después de la arcilla.
---------------------	--------------------	-----------------------------	------------------------------

8,5	4-6	17-16	30-21
8,5	5-6	12	21-20
3,1	8-9	19	17-19
3,1	6-8	21-19	28-23
3,1	7-5	18	20-22
3,1	7-6	18	22-21



* La cantidad inyectada de oxígeno en el interior de la zona del ensayo dividida por la cantidad estequiométrica de 14 ppm.

5 Pueden observarse, según esta Tabla, varios resultados significativos. En primer lugar, es evidente, según la columna marcada Ppm. azufre mercaptánico, que quedó muy poco azufre mercaptánico en el destilado tratado. Además, está claro, según las lecturas de color Saybolt, en particular las de la columna antes del tratamiento con la arcilla, que los destilados sufren una pérdida apreciable de color durante el curso del tratamiento. Particularmente, los resultados para el periodo 1, indican que el color descendió unas 12 ó 14 unidades en la escala Saybolt. Los datos del periodo 2, muestran una degradación adicional a un número Saybolt de 12, aproximadamente, que corresponde a un líquido ligeramente amarillento. Al final del periodo 2, la velocidad de paso de líquido en el espacio de una hora, se aumentó a 5, aproximadamente. Esto se tradujo, inmediatamente, en un ligero mejoramiento de las características de color del material tratado; pero todavía se había degradado unas 11 unidades Saybolt. Al final del periodo 3, el dispositivo de tratamiento, constituido por el lecho arcilloso, se agrandó, añadiéndole un lecho adicional de arcilla. Esto dió por resultado inmediato, el incremento en el valor Saybolt del efluente del dispositivo del lecho arcilloso. Sin embargo, este fué un fenómeno puramente transitorio, como lo indica el hecho de que el efluente de dicho lecho arcilloso, volvió pronto a un color Saybolt de 20, aproximadamente. En conclusión, es evidente, según la Tabla

10

15

20

25

30

13.6.68

**POOR
QUALITY**



I, que se observó una marcada degradación del color durante el tratamiento de eliminación de los mercapto-compuestos de este queroseno. Y, en realidad, el buen color del producto se considera esencial para su buen mercado, ya que el uso principal de este producto es como queroseno para lámparas. Por tanto, debe cumplirse el requisito de un número Saybolt de 25, o aún mejor, después del citado tratamiento de eliminación de mercapto-compuestos, con objeto de asegurarse de que cumpla el requisito del ensayo de estabilidad del color.

De acuerdo con la presente invención, la instalación que se usó para dicho tratamiento en la operación anterior, se modificó a continuación, instalando un purgador o separador de nitrógeno, aguas arriba de la zona de eliminación de mercapto-compuestos. La función del purgador fué la de eliminar el oxígeno disuelto separándolo con nitrógeno. Una pequeña cantidad del queroseno original se desvió de su paso por el purgador de nitrógeno y se introdujo directamente en la citada zona. La relación entre la cantidad de queroseno saturado y la cantidad de queroseno purgado con nitrógeno, introducido en la zona, se empleó entonces para controlar la cantidad de oxígeno presente en la mencionada zona de eliminación de los mercapto-compuestos. Este fué el único origen del oxígeno para la operación de eliminación de tales compuestos. Se suprimió la inyección de aire en esta operación. Las condiciones, en la zona de eliminación de mercapto-compuestos para esta operación, fueron las mismas que las relacionadas en la operación de control. Además, el catalizador y la cantidad de reactivo caústico empleados fueron idénticos. Los resultados de



esta segunda operación se indica en la Tabla II.

TABLA II

5	Periodo nº	Hidrocar- buro, ve- locidad de carga cc/hora	VLEH	Exceso de oxígeno	Ppm S Mercaptánico	Color Saybolt
	1	531	5,3	2,3	5-8	25-30
10	2	511	5,1	1,4	5-10	26-30
	3	405	4,0	0,6	14-24	29-30
	4	520	5,2	1,1	6-11	27-29

15

Debe notarse que las cifras que aparecen en la columna "Exceso de Oxígeno", representan el oxígeno disuelto en la alimentación dividido por la cantidad estequiométrica de 14 ppm. sin inyección de oxígeno por separado.

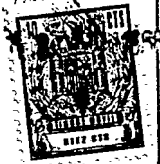
20

Según la Tabla II, es importante observar que la columna marcada "Exceso de Oxígeno" se basa en la cantidad de oxígeno disuelto en el destilado de hidrocarburo, lo que en este caso representa el oxígeno total introducido en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, más bien que el oxígeno adicional introducido, como en la Tabla I. Más aún, ha de comprenderse que la operación resumida en la Tabla II, se realizó en una instalación en la que el destilado de hidrocarburo tratado, obtenido de la zona de separación, no se pasó a través de la zona de tratamiento con arcilla.

25

30

13.6.68



Por consiguiente, los números indicados en la columna "color Saybolt", se refiere al destilado tratado, que sale de la zona de eliminación de los mercapto-compuestos. Está claro, según la Tabla II, que la cantidad de oxígeno disuelto en la corriente de alimentación del hidrocarburo, es un parámetro crítico, que debe tenerse en cuenta al operar por este procedimiento. Por ejemplo, el período 1, indica que cuando el oxígeno disuelto en la alimentación de queroseno se mantenía a un nivel de 2,3 veces la cantidad estequiométrica, teóricamente necesaria para oxidar la totalidad del azufre mercaptánico, la cantidad de éste que permanecía en el destilado de hidrocarburo tratado, oscilaba entre 5 y 8 ppm; aproximadamente, con una variación del color Saybolt, correspondiente, de 25 a 30. En el período 2, en que el oxígeno disuelto se ajustó a un nivel de 1,4 veces la cantidad estequiométrica, la cantidad de azufre mercaptánico en el efluente tratado, varió entre 5 y 10 ppm. con un ligero descenso en la variación de las lecturas del color Saybolt, contrastadas con las relacionadas para el primer período. En el período 3, el oxígeno disuelto en la alimentación, se mantuvo a un nivel mucho más bajo de la cantidad estequiométrica. Por consiguiente, el azufre mercaptánico residual en el queroseno tratado, no se oxidó completamente y varió entre 14 y 25 ppm. con una variación correspondiente, en los valores de color Saybolt, de 29 a 30. Y en el último período puede verse que, manteniendo el nivel de oxígeno en un valor de 1,1 veces, aproximadamente, la cantidad estequiométrica, se obtenía un nivel de azufre mercaptánico residual comprendido entre 6 y 11 ppm.



con una variación correspondiente en el color Saybolt de 27 a 29. De todo esto, queda absolutamente claro, que la cantidad de oxígeno disuelto, es el parámetro clave para controlar la degradación de color. Si se desea limitar esta degradación de color a 2 ó 3 unidades Saybolt, es necesario restringir la cantidad de oxígeno que entra en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, a un valor inferior a 1,4 veces aproximadamente la cantidad estequiométrica, teóricamente necesaria para efectuar la oxidación de la totalidad del azufre mercaptánico presente en el material de carga.

Este ejemplo esclarece, entonces, la significación crítica de la cantidad de oxígeno presente en la citada zona de eliminación de los mercapto-compuestos, durante el curso de la reacción, y la correspondiente dependencia acusada de la degradación de color, durante el tratamiento, de este parámetro.

EJEMPLO II.-

Otro querseno comercial que tenía un punto de ebullición inicial de 188°C, un punto de ebullición final de 271°C, un contenido en azufre mercaptánico de 290 ppm. en peso, 100 ppm. de oxígeno disuelto y un color Saybolt de 30, se trató en un proceso de eliminación de mercapto-compuestos, empleando una mezcla de ftalocianina, preparada según el procedimiento indicado en el Ejemplo I. El querseno, un volumen igual de solución de hidróxido sódico, con un peso específico de 1,074 a 15,6°C, y exceso de aire, se pusieron en contacto con el catalizador en una operación, tipo tanda, durante 30 minutos a 49°C, y 6,8 atmósferas manométricas.



El queroseno tratado se decantó y encontró que contenía 5 ppm. de azufre mercaptánico y un color Saybolt de 0.

5 Se realizó una segunda operación, según esta invención, en la que la cantidad de oxígeno presente en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, se limitó a 1,2 veces la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar el azufre mercaptánico a disulfuro. Dado que el destilado de hidrocarburo contenía ya 1,03 del oxígeno requerido, fué necesario añadir solamente una pequeña cantidad de oxígeno a la zona de conversión. La eliminación de los mercapto-compuestos se realizó entonces en las condiciones previamente utilizadas en la operación de control.

15 El destilado tratado procedente de la zona de eliminación de los mercapto-compuestos, se sacó y sometió a análisis que indicaron que el contenido en azufre mercaptánico era de unas 10 partes por millón y el color Saybolt de 28, aproximadamente.

20 EJEMPLO III.-

Un combustible para motores a chorro que tenía un punto de ebullición inicial de 97°C, un punto de ebullición final de 244°C, un contenido en azufre mercaptánico de 60 ppm. un color Saybolt de + 30, y 30 ppm. de componentes fenólicos se sometió a la eliminación de mercapto-compuestos en la misma forma descrita en el primer ensayo del Ejemplo II. El combustible tratado se encontró que contenía 9 ppm. de azufre mercaptánico y un color Saybolt de + 17.

30 Se realizó entonces una segunda operación de



ensayo sobre este combustible de motores a chorro, limitando la cantidad de oxígeno a 1,1 veces la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar los mercapto-compuestos a disulfuros. Esta limitación del oxígeno se consiguió purgando sustancialmente la totalidad del oxígeno disuelto del material de carga, con un purgador de nitrógeno, y entonces se inyectó la cantidad precisa del aire necesario para suministrar el oxígeno en la zona de eliminación de los mercapto-compuestos.

5

De nuevo, cuando el destilado tratado según este último ensayo se analizó, se encontró que contenía 15 ppm. de azufre mercaptánico, pero tenía un colar Saybolt de + 28.

10

De la descripción precedente de la invención, puede verse que se proporciona un procedimiento nuevo y mejorado grandemente, para la eliminación de los mercapto-compuestos de destilados de color degradable.

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 20 de abril de 1967 N^o 632.203, se acoge a los beneficios del art^o 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España por VEINTE años son los siguientes.

30



1.-Un procedimiento mejorado para eliminar los mercapto-compuestos de un destilado de un hidrocarburo, de color degradable, impurificado por los mismos sin afectar apreciablemente a su color, que comprende la oxidación de los compuestos con azufre mercaptánico, contenidos en dicho destilado, en presencia de un reactivo alcalino, un catalizador de ftalocianina y oxígeno, en cantidad inferior a 0,7 átomos, aproximadamente del mismo, por átomo de azufre mercaptánico.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además, por oxidar los compuestos con azufre mercaptánico, en presencia de oxígeno, en cantidad comprendida entre 0,5 y 0,7 átomos, aproximadamente, de oxígeno, por átomo de azufre mercaptánico.

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado, además, por ser el destilado de hidrocarburo, un destilado obtenido en la zona de ebullición del queroseno.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además, por comprender el catalizador de ftalocianina, una ftalocianina metálica sulfonada.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado, además, por escoger el catalizador de ftalocianina metálica sulfonada, entre la ftalocianina de cobalto sulfonada y la ftalocianina de vanadio sulfonada.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado, además, por componer el catalizador de ftalocianina sobre un material de



soporte.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado además, por comprender el soporte, carbón orgánico.

5 8.-Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además, por comprender el reactivo alcalino, una solución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino.

10 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado, además, por escoger el hidróxido de metal alcalino, entre el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio.

15 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado, además, por reducir la cantidad de oxígeno disuelta en el destilado de hidrocarburo, antes de eliminar los mercapto-compuestos, purgando dicho destilado con un gas, sustancialmente libre de oxígeno.

20 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado, además, por comprender como único origen del oxígeno, el oxígeno disuelto en el destilado de hidrocarburo y el reactivo alcalino.

25 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado, además, por efectuar la eliminación de los mercapto-compuestos, a una temperatura comprendida entre 10 y 66°C aproximadamente, y a una presión comprendida entre 0,68 y 10,2 atmósferas manométricas, aproximadamente.

30 13.-Un procedimiento mejorado para eliminar los mercapto-compuestos de un destilado de un hidrocarburo.

