



371317

nº 371.317

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR AMONIACO Y
SULFURO DE HIDROGENO DE LIQUIDOS QUE LOS
CONTIENEN"

= = = = =

Inventor: Robert Kunin y Frank X. Pollio

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,
nº 757.094 de fecha 3 septiembre
1968.



371317

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la eliminación de amoníaco y sulfuro de hidrógeno, en forma libre o combinada, de líquidos, por ejemplo, aguas sulfurosas del petróleo, esto es

5. aguas residuales producidas en un proceso de refinación de petróleo. - - - - -

La presente invención proporciona un procedimiento para la eliminación de amoníaco y de sulfuro de hidrógeno en forma libre o combinada de líquidos que los contienen que comprende hacer

10. pasar el líquido a través de un lecho de una resina de intercambio de cationes de ácido carboxílico débil, con lo que los iones amonio son intercambiados por iones hidrógeno y se libera sulfuro de hidrógeno libre que queda retenido en el líquido efluente del lecho, y después eliminar el sulfuro de hidrógeno del

15. líquido efluente. - - - - -

La invención es particularmente aplicable a la purificación o renovación de aguas sulfurosas del petróleo. Las aguas sulfurosas del petróleo son comunes prácticamente a toda instalación petrolífera donde se practique el refinado. Las aguas sulfurosas o putrefactas, llamadas así a causa de su olor pútrido, adquieren sus características cargas de contaminantes de las operaciones de despojamiento ("stripping") de gases y líquidos realizadas durante varios estadios de las operaciones de refinado del petróleo. Los principales contaminantes en el agua

20.

371317

30



sulfurosa son NH_3 y H_2S en forma libre o combinada que resultan primordialmente del tratamiento con hidrógeno de las cargas de petróleo crudo que contienen nitrógeno y azufre. Hasta aquí, la práctica ha sido verter directamente las aguas sulfu-

- 5. rosas en corrientes de superficie, ríos y otros cursos de agua. Sin embargo, debido a la creciente preocupación pública por la contaminación, se hace ahora necesario purificar las aguas sulfurosas del petróleo y la presente invención suministra una eficiente técnica para realizar este objetivo. La purificación del agua sulfurosa del petróleo según la presente invención es tal que el agua puede reciclarse para uso ulterior, si se desea, o verterse sin temor de contaminación; también, si se desea, el NH_3 y el H_2S pueden recuperarse en estados relativamente puros. - - - - -

- 15. En el proceso de esta invención, el agua sulfurosa del petróleo se hace pasar primero a través de un lecho de una resina de intercambio de cationes de ácido carboxílico débil. En este primer estadio de la operación, los iones amonio (el NH_3 y el H_2S están presentes en el agua sulfurosa en forma combinada químicamente, es decir, como sulfuro amónico)
- 20. se intercambian con iones hidrógeno lo que produce la liberación de H_2S libre en el agua efluente del lecho, el cual H_2S puede entonces eliminarse (despojarse) bajo presión reducida del agua efluente descationizada y recuperarse si se desea. El agua que se ha despojado del H_2S puede entonces hacerse pasar a través de un lecho de una resina débilmente básica de intercambio de aniones para eliminar cualesquiera contaminantes fenólicos que estuvieran aún presentes en el agua. - -
- 25.

371317



- Las resinas intercambiadoras de cationes débilmente ácidas utilizadas en el procedimiento de la presente invención son aquéllas en las que la actividad de intercambio de cationes se debe a la presencia de grupos ácido carboxílico en la molécula
5. de la resina. Dichas resinas son bien conocidas y se hallan comercialmente disponibles y la preparación de resinas de este tipo se explica en las patentes norteamericanas Nos. 2.319.359, 2.333.754, 2.340.110 y 2.340.111. Una resina de intercambio de cationes apropiada, que tiene grupos de ácido carboxílico
10. en la molécula de la resina, se prepara copolimerizando en suspensión una mezcla de ácido metacrílico y de 3 a 10% de divinilbenceno. Este tipo de resina se halla comercialmente disponible como Amberlite IRC-50. Otra resina de intercambio de cationes más preferida, que tiene grupos de ácido carboxílico en la
15. molécula de la resina, se prepara hidrolizando un copolímero de acrilato de metilo, 10-20% de acrilonitrilo y 3-10% de divinilbenceno. Este tipo de resina se halla comercialmente disponible como Amberlite IRC-84. Las resinas Amberlite se pueden obtener de Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensil-
20. vania, U.S.A. Pueden utilizarse también otros numerosos tipos bien conocidos de resinas de intercambio de cationes de ácido carboxílico tales como el copolímero hidrolizado de estireno/anhídrido maleico con enlaces cruzados de divinilbenceno, y otros de esta naturaleza general. - - - - -
25. Ejemplos de resinas de intercambio de aniones débilmente básicas que pueden utilizarse en esta invención son las descritas en las patentes norteamericanas Nos. 2.354.671, 2.356.151, 2.402.384 y 2.675.359. Algunas de las resinas

371317



pueden prepararse convenientemente por la reacción de fenoles con formaldehído y una polialquilenamina. Otro tipo de resinas débilmente básicas y que se prefiere actualmente, se prepara como se describió en la patente norteamericana No. 2.591.574,

5. haciendo reaccionar un copolímero halometilado con enlaces cruzados con una amina primaria o secundaria. Gránulos de estireno-divinilbenceno clorometilado y aminado pueden hallarse comercialmente con el nombre de Amberlite IR-45 y Amberlite IRA-93. - - - - -

10. En los ejemplos siguientes todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se especifique lo contrario. A los efectos oportunos se señala que los galones son galones norteamericanos (1 galón = 3,79 l). Se señala asimismo que 1 pie cúbico = 28,3 l y que 1 libra = 0,454 kg. - - - - -

15. EJEMPLO I

Se trató agua sulfurosa de petróleo que tenía el siguiente análisis:

Tabla I
Análisis del agua sulfurosa

20.	pH	8,6
	Resistencia específica, ohm-cm	440
	Alcalinidad naranja de metilo ppm. como CaCO ₃	1180
	Total de sólidos disueltos, ppm. como CaCO ₃	1310
	H ₂ S, ppm. como S	1150
25.	NH ₃ ppm. como N	390
	Compuestos fenólicos, ppm. como fenol	365
	Sólidos suspendidos, ppm.	8

371317



El agua sulfurosa se hizo pasar a través de un lecho de 25 ml de Amberlite IRC-84, en la forma hidrógeno, a un caudal de un galón/pie cúbico/mn $\sqrt{8}$ volúmenes de lecho (Vl)/h7. Durante el tratamiento del agua sulfurosa con Amberlite IRC-84 se recogió un total de 60 Vl (aproximadamente 34 kg/pie cúbico, como CaCO_3) de efluente como fracciones de volumen de lecho cuyo pH y resistencia específica fueron determinados. El lecho no se había agotado pero la operación se dió por terminada debido al tiempo y al tamaño de la muestra de agua. Como puede verse por los datos de la Tabla II, la resina tenía aún una cantidad apreciable de capacidad remanente. - - - - -

TABLA II

Tratamiento de agua sulfurosa con Amberlite IRC-84 (H)

Volumen de lecho de resina = 25 ml

15. Caudal = 1 galón/pie cúbico/mn

<u>Muestra</u>	<u>Fracción de volumen de lecho</u>	<u>pH</u>	<u>Resistencia específica (ohm-cm)</u>
1	1-2	2,75	900
2	9-10	2,95	900
3	19-20	3,15	1370
20. 4	29-30	3,30	1400
5	39-40	3,40	1400
6	49-50	3,45	1360
7	59-60	3,60	1440

25. Las fracciones de volumen de lecho que contenía H_2S liberado se reunieron a continuación y se sometieron a una presión reducida de 40-50 mm Hg, utilizando un aspirador de agua, con el fin de eliminar (despojar) el H_2S . Sorprendentemente, el

371317



H₂S se eliminó (despojó) muy fácilmente acelerándose la eliminación (despojamiento) cuando el agua se calentó ligeramente (30-35°C). Se requirieron generalmente menos de cinco minutos para obtener una prueba de papel de acetato de plomo (PbAc)

- 5. negativa, prueba que es muy sensible a trazas de H₂S. No hubo esencialmente ningún cambio detectable en el pH o la resistencia específica durante el despojamiento. Para comprobar cuantitativamente el grado de eliminación de H₂S se valoraron iodométricamente muestras del agua sulfurosa original y de una
- 10. mezcla de 60 V l del efluente despojado de H₂S y se obtuvo para cada muestra un valor del requerimiento de iodo. El valor del requerimiento de iodo es, en esencia, una medida del H₂S presente en la muestra. - - - - -

- 15. De los valores medios de requerimiento de I₂ resultó que se logró una reducción aparente del 97% del H₂S por el tratamiento con Amberlite IRC-84 (H) y la operación de despojamiento a presión reducida. Después de la operación de despojamiento las aguas eran todavía ácidas (pH 3,0-4,0) y un poco turbias probablemente debido a pequeñas trazas de azufre formado por oxidación atmosférica del H₂S durante el proceso. Cuando
- 20. se requiere una ulterior purificación del agua que aún contiene algunos de tales contaminantes fenólicos, puede lograrse la eliminación de tales contaminantes por uno de dos procesos alternativos que se describen en los Ejemplos II y III. - - -

25.

EJEMPLO II

Después de la eliminación del amoníaco y del H₂S de acuerdo con el proceso del Ejemplo I anterior el agua se trató con

371317



- cal y floculantes con el fin de clarificar y neutralizar el agua. Para ajustar el agua sulfurosa procesada a un pH entre 6,0-8,0 se necesitaron unas 0,2-0,4 libras de cal por mil galones de agua. La cal se utiliza como una suspensión acuosa.
5. Alternativamente, sólo para fines de clarificación, pueden utilizarse de 20 a 30 partes por millón de bentonita y de 1 a 6 partes por millón de un floculante polielectrolítico catiónico sintético tal como el que se halla disponible bajo la designación de Primafloc C-7. Detalles del tratamiento de clarificación se describen en la patente norteamericana No.
10. 3.300.406. De esta manera se logra una excelente clarificación y/o neutralización. - - - - -

EJEMPLO III

15. Como alternativa al tratamiento del agua despojada al vacío, procedente del Ejemplo I con cal y floculantes, el agua despojada al vacío puede hacerse pasar directamente a través de un lecho de una resina débilmente básica de intercambio de aniones, del tipo poliestireno. Un material preferido es la Amberlite IR-45. Así el agua que había sido despojada al vacío
20. según el proceso del Ejemplo I se hizo pasar directamente a través de una columna que contenía un lecho de 25 mililitros de Amberlite IR-45 (en la forma de base libre) a un caudal de un galón/pie cúbico/mn. De esta manera el agua se clarificó completamente y se eliminaron los contaminantes fenólicos de
25. la misma. El agua de salida era inodora indicando que los compuestos fenólicos estaban ausentes. (Unas pocas ppm. de fenol pueden detectarse fácilmente por el olor). Después del tratamiento con Amberlite IR-45 el agua se analizó por lo que se

371317 3



refiere al nitrógeno amoniacal utilizando el reactivo de Nessler. Se encontró que había menos de 5 ppm. de N. La Tabla III da datos que indican las propiedades del agua sulfurosa original y las propiedades del agua purificada. Como puede verse en esta tabla, hubo una eliminación virtualmente completa de H₂S, amoníaco y contaminantes fenólicos. - - - - -

TABLA III

Propiedades del agua sulfurosa purificada

	<u>Agua original</u>	<u>Agua purificada</u>
10. pH	8,6	8,0
resistencia específica, ohm-cm	440	4000
Alcalinidad naranja de metilo ppm. como CaCO ₃	1180	180
Total de sólidos disueltos, ppm. como CaCO ₃	1310	210
H ₂ S, ppm. como S	1150	prueba con PbAc netativa
15. NH ₃ , ppm. como N	390	5ppm. N (prueba Nessler)
Compuestos fenólicos, ppm. como fenol	365	inodora
Sólidos suspendidos, ppm.	8	ninguno

Los ejemplos anteriores demuestran claramente la efectividad de esta invención en la eliminación tanto de amoníaco como de H₂S de aguas sulfurosas del petróleo. Es particularmente sorprendente que el H₂S pueda ser eliminado tan efectivamente. Por ejemplo, si se trata el agua sulfurosa de petróleo en un esfuerzo para eliminar el H₂S directamente aspirando el

371317



- agua sulfúrosa, no se eliminará esencialmente nada de H_2S . Se cree que el H_2S está químicamente combinado en el agua sulfurosa y está presente como sulfuro amónico. Así, el presente procedimiento sirve sobre todo para la eliminación del amoníaco como ión amonio, operación que al mismo tiempo convierte el sulfuro de sulfuro amónico en H_2S , que después se elimina fácilmente por aspiración y/o calentamiento. El presente procedimiento es sumamente flexible puesto que puede proyectarse y realizarse para obtener aguas de cualquier pureza prácticamente deseada. Cuando el objetivo sea primordialmente la eliminación de amoníaco y de sulfuro de hidrógeno, puede eliminarse el tratamiento con una resina de intercambio de aniones débil o la neutralización y floculación con cal y álcali y floculantes. Desde luego si un pH ácido es objectionable, entonces el agua sulfurosa procesada puede ser neutralizada y clarificada. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La regeneración de los lechos de resina de intercambio de iones es sencilla y razonable desde un punto de vista económico. La resina de intercambio de cationes débilmente ácida puede regenerarse virtualmente con cualquier ácido. En el caso de operaciones de refinería hay frecuentemente una buena cantidad de H_2SO_4 ya empleado disponible y éste puede utilizarse para regenerar efectivamente las resinas de intercambio de cationes. Alternativamente el SO_2 disponible de los gases de combustión puede también utilizarse efectivamente para regenerar el intercambiador catiónico. La resina de intercambio aniónico débilmente básica puede regenerarse efectivamente con hidróxido sódico, hidróxido amónico, carbonato sódico,
- 20.
- 25.

371317

30



cal., o cualquier otro regenerante alcalino fácilmente asequible. Si en las operaciones del proceso anterior debiera utilizarse H_2SO_4 como regenerante para la resina ácida débil entonces el regenerante usado constaría principalmente de sulfato amónico que podría utilizarse como fuente del regenerante alcalino para el intercambiador de aniones débil. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para eliminar amoníaco y sulfuro de hidrógeno, en forma libre o combinada, de líquidos que los contienen, caracterizado porque comprende hacer pasar el líquido a través de un lecho de una resina de intercambio de cationes de ácido carboxílico débil, con lo que los iones amonio del líquido son intercambiados por iones hidrógeno y se libera sulfuro de hidrógeno libre que queda retenido en el líquido efluente del lecho, y después eliminar el sulfuro de hidrógeno de dicho líquido efluente. - - - - -

15.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sulfuro de hidrógeno se elimina de dicho líquido efluente por despojamiento bajo presión reducida. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el despojamiento se acompaña de calentamiento. - - -

25.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracteriza-



371317

de porque dicho líquido efluente, después de eliminación de sulfuro de hidrógeno, es neutralizado con un material alcalino y clarificado con un floculante. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho líquido efluente, después de eliminación de sulfuro de hidrógeno del mismo, se hace pasar a través de un lecho que comprende una resina de intercambio de aniones débilmente básica, con lo que dicho líquido efluente se clarifica y se eliminan del mismo los contaminantes fenólicos. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido que se hace pasar a través del lecho de resina de intercambio de cationes es agua residual sulfurosa o de desecho procedente de un proceso de refinación de petróleo. - - - - -

15. 7.- "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR AMONIACO Y SULFURO DE HIDROGENO DE LIQUIDOS QUE LOS CONTIENEN". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 AGO. 1969

P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

Por Poder
Firmado M. Ludovik