



(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	450739	
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN	16-8-76	

PATENTE DE INVENCION

P.-- 63.718

Case 1689

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7B, CO7C	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS QUE CONTIENEN AZUFRE"

(71) SOLICITANTE (ES)
UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)
Robert Roy Frame

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

5

10

15

20

25

La oxidación de diversos compuestos que contienen azu
fre es muy conocida en la técnica anterior. Las reacciones
de oxidación conocidas en la técnica están dirigidas prin-
cipalmente a la oxidación de mercaptanos a disulfuros y la
oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre. Se han descri-
to diversos modos de operación, sin embargo, las reaccio-
nes de oxidación se han realizado más generalmente de modo
catalítico en un medio alcalino. Se ha mostrado que han
sido utilizados diversos catalizadores en las reacciones
de oxidación, consistiendo los más notables en quelatos de
metal diferentes tales como metal-ftalocianinas. Los cata-
lizadores de metal-ftalocianina han mostrado que incluyen

cobalto-ftalocianina, vanadio-ftalocianina, hierro-ftalocianina, cobre-ftalocianina, níquel-ftalocianina, molibdeno-ftalocianina, cromo-ftalocianina, wolframio-ftalocianina, magnesio-ftalocianina, platino-ftalocianina, hafnio-ftalocianina, paladio-ftalocianina, etc. Además, los catalizadores de la técnica anterior han demostrado que se emplean en una forma acuosa líquido-líquido o en una forma sólida dispersada en un soporte sólido.

La técnica anterior también ha descrito el empleo de poli-metal-ftalocianinas en las reacciones de oxidación. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 3.565.959 (de Takase y otros, cedida a Nippon Oil Company Limited de Tokio, Japón) enseña el empleo de, entre otros, poli-hierro-manganeso-ftalocianina en un procedimiento para oxidar mercaptanos a disulfuros.

En contradicción con la técnica anterior, ahora se ha descubierto que un sistema catalítico que comprende una mezcla de un metal del grupo VIIB-ftalocianina y un metal del grupo VIII-ftalocianina puede utilizarse en la oxidación de compuestos que contiene azufre. Muchos compuestos que contienen azufre, especialmente mercaptanos y sulfuro de hidrógeno, que se forman en muchos procedimientos industriales o existen naturalmente en aceite bruto, deben convertirse en otros compuestos antes del desecho como resultado de las consideraciones ambientales. Por ejemplo, el

sulfuro de hidrógeno tiene una elevada demanda de oxígeno y por consiguiente privará a la vida marina y a otros organismos vivos del oxígeno necesario para la supervivencia. También, la mayor parte de los compuestos de mercaptano poseen un olor picante que es perjudicial y desagradable al medio circundante.

Los sistemas catalíticos previos de metal-ftalocianina citados en la técnica anterior, poseen problemas de producción de peróxido de hidrógeno que origina una superoxidación de los compuestos que contienen azufre. La superoxidación de los compuestos que contienen azufre presenta problemas de generación de color, que es muy indeseable en el tratamiento de materias de carga de petróleo, y de consumo de sosa caústica o amoníaco, que se utiliza normalmente en la oxidación tanto de los mercaptanos como del sulfuro de hidrógeno. La utilización del presente sistema catalítico reducirá mucho la producción de peróxido de hidrógeno y por lo tanto la superoxidación del sistema completo. La falta de superoxidación aliviará la presencia de los productos de oxidación secundarios que originarían el consumo de sosa caústica y la formación de color en el material de carga recuperado. La utilización del presente invento facilitará también al refinador o fabricante un método de tratamiento catalítico que es económicamente más factible como resultado de la erradicación de cualesquiera de las

5 etapas de tratamiento subsiguientes necesarias para eliminar los compuestos que producen color y el "tiempo empleado" prolongado para el medio caústico de los diversos procedimientos de tratamiento. El sistema catalítico anterior también originará nuevas combinaciones de composiciones de materia catalíticas de metal-ftalocianina como resultado del sistema de dos componentes; por lo tanto pueden estudiarse además los efectos de impregnación y dispersión diferentes para hacer máximas las condiciones de tratamiento catalítico.

10 Según el invento se proporciona un procedimiento para la oxidación de compuestos que contienen azufre que comprende el tratamiento de dichos compuestos que contienen azufre con un gas que contiene oxígeno en un medio que posee un pH de 8 a 14 en presencia de un sistema catalítico que comprende un metal del grupo VII B-ftalocianina y un metal del Grupo VIII-ftalocianina en condiciones de oxidación y recuperar el compuesto oxidado que contiene azufre resultante.

20 Las condiciones de oxidación del presente invento incluyen una temperatura de 0 a 500°C y preferiblemente de 50°C a 400°C y una presión de 1 a 100 atmósferas.

25 Los compuestos que contienen azufre del presente invento están presentes bien en forma pura de los compuestos que contienen azufre o pueden estar mezclados en un mate-

rial de carga de petróleo, una corriente de carga acuosa o una corriente de carga acuosa-alcalina. Los compuestos que contienen azufre en un material de carga de petróleo pueden estar presentes como mercaptanos naturales en un ma
5 terial de carga de petróleo bruto en su estado natural. Dichos mercaptanos poseerán de 1 a 19 átomos de carbono. Otros mercaptanos que también pueden estar presentes inclu
y en mercaptanos aromáticos tales como tiofenol o tiofenoles sustituidos. También se considera dentro del alcance
10 de este invento que los compuestos que contienen azufre comprenden sulfuro de hidrógeno disuelto en una solución acuosa o una solución acuosa-alcalina. Los tipos específicos de mercaptanos que pueden convertirse en material
disulfuro por el procedimiento de oxidación de este invento
15 incluirán metil-mercaptano, etil-mercaptano, propil-mercaptano, etc, diversos mercaptobenzotiazoles, hidroximercaptanos tales como mercaptoetanol, cisteína, mercaptanos aromáticos tales como tiofenol, isómeros de tiofenol sustituidos con metilo, isómeros de tiofenol sustituidos con etilo,
20 isómeros de tiofenol sustituidos con propilo, etc.

El sistema de catalizador presente puede encontrarse en un intervalo de 1 a 6 moles del metal del Grupo VIII B-ftalocianina por mol del metal del Grupo VIII-ftalocianina. El sistema de catalizador total puede estar presente
25 en un porcentaje en peso con relación al sistema de reac-

ción completo de 0,0001 a 10,00% en peso. El metal del Grupo VII B-ftalocianina incluirá manganeso-ftalocianina y renio-ftalocianina, pudiendo estar presentes dichos compuestos de ftalocianina en un estado sulfonado o carboxilado. Por ejemplo, el metal del Grupo VII B-ftalocianina puede comprender el monosulfonato, disulfonato, trisulfonato, tetrasulfonato o el carboxilato. Ejemplos adecuados de los compuestos de metal del Grupo VIII-ftalocianina comprenderán cobalto-ftalocianina, hierro-ftalocianina, níquel-ftalocianina, paladio-ftalocianina, rodio-ftalocianina, rutenio-ftalocianina, osmio-ftalocianina, iridio-ftalocianina o platino-ftalocianina cuando el metal del grupo VIII-ftalocianina puede estar también carboxilado o sulfonado. El catalizador que comprende el metal del Grupo VII B-ftalocianina y el metal del grupo VIII-ftalocianina puede también estar presente en forma de polímeros de ftalocianina. Por ejemplo, el sistema de catalizador puede comprender bien un polímero o un monómero de manganeso-ftalocianina-tetrasulfonato junto con bien un polímero o un monómero de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato.

En una realización preferida de este invento se encuentra que el sistema de catalizador que comprende el metal del Grupo VII B-ftalocianina y el metal del Grupo VIII-ftalocianina puede estar presente bien en una forma acuosa o líquido-líquido o el sistema de catalizador puede estar

dispersado en un soporte sólido tal como alúmina, sílice, óxido de magnesio, óxido de talio, óxido de zirconio, carbono, carbón vegetal, alúmina-Y, mordenita, faujasita, etc. Los soportes sólidos pueden estar impregnados con formas reducidas de los compuestos de ftalocianina.

El procedimiento del presente invento se efectúa en un medio que posee un pH en un intervalo de 8 a 14. El medio que suministra el factor pH comprenderá cualquier material alcalino tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoníaco, piridina, piperidina, picolina, lutidina, quinoleína, pirrol, indol, carbazol, acridina o cualquier compuesto de amonio cuaternario adecuado tal como hidróxido de tetrabutyl-amonio, hidróxido de tetraamil-amonio, metóxido de tetrapropil-amonio, metóxido de tetraamil-amonio, dietilamina, trietilamina; sin embargo, el medio alcalino preferido comprenderá bien hidróxido de sodio o amoníaco, prefiriéndose el hidróxido de sodio cuando se efectúa la eliminación de mercaptano y prefiriéndose amoníaco cuando se efectúa la eliminación de sulfuro de hidrógeno. Como se ha indicado antes en esta memoria el intervalo de pH del medio será de 8 a 14. El intervalo del pH preferido será de 9 a 13. Por ejemplo, cuando se utiliza hidróxido de sodio como medio de tratamiento del presente invento, existirá un pH de 11 a 13 en el sistema de tratamiento. Sin embargo, cuando se emplea amoníaco estará presente

un pH de 9 a 13 en el sistema de tratamiento. También debe observarse que el medio de tratamiento que posee un pH en el intervalo de 8 a 14 estará presente en cualquier sistema en el que el catalizador esté dispersado sobre un soporte inerte. El medio de tratamiento está presente en el sistema de soporte sólido bien por un flujo continuo sobre el soporte sólido o el medio de tratamiento puede estar en contacto de modo intermitente con el soporte sólido.

El tratamiento del material de carga que contiene los compuestos que contienen azufre pueden efectuarse de cualquier forma adecuada y puede ser en un procedimiento de tipo discontinuo o continuo. El procedimiento de tipo discontinuo o continuo puede comprender tanto el tratamiento en lecho sólido o el procedimiento de tratamiento líquido-líquido. En un procedimiento discontinuo el material de carga que contiene un compuesto que contiene azufre se introduce en la zona de oxidación que contiene el nuevo sistema catalítico del presente invento, poseyendo el medio de tratamiento un pH en el intervalo de 8 a 14 y se introduce aire en él o se pasa a su través. Preferiblemente la zona de oxidación está equipada con agitadores adecuados u otros dispositivos de mezcla para obtener una mezcla íntima. En un procedimiento continuo el medio de tratamiento puede contener el nuevo sistema catalítico del presente invento que comprende un metal del grupo VII B-ftalocianina y un metal

del Grupo VIII-ftalocianina, los cuales se pasan en contra corriente o en el sentido de la corriente con el material de carga que contiene compuestos que contienen azufre en presencia de una corriente continua de aire u oxígeno. En un procedimiento del tipo mixto la zona de oxidación contiene el medio de tratamiento, el sistema de catalizador de ftalocianina y el material de carga y el aire se hacen pasar de modo continuo a su través y se separan, generalmente de la parte superior de la zona de oxidación. En los casos de tratamiento de materiales de carga que han de tratarse que contienen compuestos de mercaptano, los productos de oxidación de disulfuro resultantes pueden recuperarse del efluente de la zona de oxidación resultante por cualquier método conocido en la técnica o los disulfuros pueden dejarse continuar a través de otras unidades de tratamiento de procesos de petróleo como un compuesto inofensivo que contiene azufre. En un caso en que el material de carga comprende sulfuro de hidrógeno, el producto de azufre resultante puede separarse por cualquier método conocido en la técnica y utilizarse en la industria química como compuesto de azufre puro.

EJEMPLO I

En este Ejemplo se colocaron 0,98 g de tiofenol, 50 ml de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g

de cianuro de potasio y 0,008 g de cobalto-ftalocianina-te
trasulfonato en un matraz de fondo redondo de 100 ml que
contenía un agitador magnético y un medio de medida de en-
trada y consumo de oxígeno. La medida del consumo de oxí-
5 geno se define como la cantidad de oxígeno consumido en la
oxidación del tiofenol. El efecto deseado es hacer mínima
la cantidad de oxígeno consumido, lo cual indica la disminu-
ción de la cantidad de peróxido de hidrógeno (que es un pro-
ducto de reducción parcial del oxígeno y es responsable de
10 la superoxidación). El cianuro de potasio se añadió por-
que la cantidad de peróxido de hidrógeno se hace máxima
cuando está presente el ion cianuro. De esta forma, es
más fácil comparar pequeños incrementos de la formación de
peróxido de hidrógeno. El matraz se mantuvo a una tempera-
15 tura de 20°C y a una presión de una atmósfera que se pro-
porcionaba por la introducción de oxígeno al matraz de oxi-
dación durante un período de tiempo que comprendía 19 minu-
tos, que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado.
El oxígeno consumido se midió al final de este período de
20 tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 80,5 ml/g de tiofe-
nol a una presión y temperatura normales.

EJEMPLO II

25 En este Ejemplo se colocaron 0,73 g de tiofenol, 50 ml
de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g

de cianuro de potasio y 0,034 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato en un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía un agitador magnético y un medio de medida de entrada y consumo de oxígeno. El matraz se mantuvo a una temperatura de 20°C y una presión de una atmósfera que se proporcionaba por la introducción de oxígeno al matraz de oxidación durante un período de tiempo que comprendía 13 minutos, que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado. El consumo de oxígeno se midió al final de este período de tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 71,8 ml/g de tiofenol a presión y temperaturas normales.

EJEMPLO III

En este ejemplo se añadieron 1,00 g de tiofenol, 50 ml de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g de cianuro de potasio y un sistema de catalizador que comprendía 0,008 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato y 0,026 g de manganeso-ftalocianina-tetrasulfonato (una relación molar 3:1 de especies de manganeso a especies de cobalto) a un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía un agitador magnético y un medio de medida de entrada y consumo de oxígeno. El consumo de oxígeno se define como se ha expuesto en el Ejemplo I. El matraz de oxidación se mantuvo en las condiciones de presión y temperatura de los Ejemplos I y II durante un período de tiempo que comprendía 15 minutos,

que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado. El consumo de oxígeno se midió al final de este período de tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 42,2 ml/g de tiofenol a presión y temperatura normales.

5 Los resultados inesperados del presente invento pueden verse de modo convincente en una comparación de los Ejemplos III con los Ejemplos I y II. En el Ejemplo III un sistema catalizador que comprende un metal del grupo VII B-ftalocianina y un metal del Grupo VIII-ftalocianina se utilizó
10 en comparación con el metal del Grupo VIII-ftalocianina de los Ejemplos I y II. El resultado del diferente sistema de catalizador en el Ejemplo III fue un consumo de oxígeno de sólo 42,2 ml/g de tiofenol a temperatura y presión normales en comparación con el consumo de oxígeno de 80,5 ml/g de tiofenol a presión y temperaturas normales del Ejemplo I y
15 71,8 ml/g de tiofenol a temperaturas y presión normales del Ejemplo II. La diferencia en los números respectivos muestra que ocurrió menos superoxidación en el Ejemplo III, puesto que sustancialmente había presente menos peróxido de
20 hidrógeno que en los Ejemplos I y II, que utilizaban un catalizador conocido en la técnica.

EJEMPLO IV

25 En este Ejemplo se añadieron 1,11 g de tiofenol, 50 ml de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g

de cianuro de potasio y un sistema de catalizador que comprendía 0,008 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato y 0,008 g de manganeso-ftalocianina-tetrasulfonato (una relación molar 1:1 de las especies de manganeso a las especies de cobalto) a un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía un agitador magnético y medios de medida de entrada y consumo de oxígeno. El matraz de oxidación se mantuvo en las condiciones de presión y temperatura de los Ejemplos I, II y III durante un período de tiempo que comprendía 17 minutos, que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado. El consumo de oxígeno se midió al final de este período de tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 50,4 ml/g de tiofenol a presión y temperaturas normales.

Debe observarse que en una comparación del Ejemplo IV con el Ejemplo III, la cantidad de peróxido de hidrógeno aumentó con el cambio de las relaciones de las especies de metal 3:1 a las relaciones de las especies de metal 1:1. Sin embargo, en la comparación del Ejemplo IV a los Ejemplos I y II puede verse que la cantidad de consumo de oxígeno o formación de peróxido de hidrógeno, los valores relativos disminuyeron todavía empleando las relaciones de especies de metal 1:1 en contraste con los metales catalíticos conocidos de los Ejemplos I y II que mostraban un consumo de oxígeno de 80,5 ml/g de tiofenol a temperatura y presión normales para el Ejemplo I y 71,8 ml/g de tiofenol a pre-

sión y temperaturas normales para el Ejemplo II.

EJEMPLO V

5 En este ejemplo se añadieron 1,50 g de tiofenol, 50 ml
de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g
de cianuro de potasio y un sistema de catalizador que com-
prendía 0,014 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato y
0,007 g de manganeso-ftalocianina-disulfonato (una relación
10 molar 2:1 de las especies de cobalto a las especies de man-
ganeso) a un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía
un agitador magnético y medios de medida de entrada y consu-
mo de oxígeno. Debe observarse en este experimento que se
utiliza un disulfonato de un metal del sistema de dos compo-
nentes junto con un metal tetrasulfonato del sistema de dos
15 componentes en contraste con los Ejemplos anteriores que
todos han comparados los tetrasulfonatos de metal en combi-
nación unos con otros. El matraz de oxidación se mantuvo
a una temperatura de 20°C y a una presión de una atmósfera
proporcionada por la introducción de oxígeno al matraz de
20 oxidación durante un período de tiempo que comprendía 23 mi-
nutos, que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado.
El consumo de oxígeno se midió al final de este período de
tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 53,5 ml/g de tiofe-
nol a presión y temperatura normales.

25 Debe observarse que una comparación del Ejemplo V con

5 los Ejemplos I y II muestra una disminución en el peróxido de hidrógeno formado (valores de consumo de oxígeno inferior utilizando el metal del grupo VII B-disulfonato en unión con el metal del grupo VIII-tetrasulfonato (cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato) que era ya conocido en la técnica anterior.

EJEMPLO VI

10 En este Ejemplo se añadieron 1,54 g de tiofenol, 20 ml de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8% y 0,05 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato dispersado en 50,00 g de Nuchar WA (un compuesto de carbón vegetal producido con la marca registrada Nuchar WA) a un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía un agitador magnético y medios de medida de entrada y consumo de oxígeno. El matraz de oxidación se mantuvo en las condiciones de 20°C y a una presión de una atmósfera durante un período de tiempo que comprendía 30 minutos, que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado. Se midió el consumo de oxígeno al final de este período de tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 62,7 ml/g de tiofenol a temperatura y presión normales.

15 Debe observarse que este Ejemplo se incluye dentro de la memoria para mostrar la ventaja aumentada del tratamiento de un compuesto que contiene azufre con el sistema de catalizador bimetalico del Ejemplo VII utilizando solamente

25

este Ejemplo, VI, el sistema de catalizador monometálico que era previamente conocido en la técnica.

EJEMPLO VII

5 En este Ejemplo se añadieron 1,53 g de tiofenol, 20 ml
de iso-octano, 50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g
de cianuro de potasio y un sistema de catalizador que com-
prendía 0,90 g de manganeso-ftalocianina-tetrasulfonato y
10 0,16 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato dispersado
en 45,00 g de carbón vegetal a un matraz de fondo redondo
de 100 ml que contenía un agitador magnético y medios de
medida de entrada y consumo de oxígeno. El matraz de oxi-
dación se mantuvo en las condiciones de temperatura y pre-
sión del experimento VI durante un período de tiempo que
15 comprendía 42,5 minutos que era el tiempo de oxidación al
100% aproximado. El consumo de oxígeno se midió al final
de este período de tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno
48,0 ml/g de tiofenol a temperatura y presión normales.

20 Debe observarse que una comparación del Ejemplo VI
con el Ejemplo VII mostrará una disminución en la cantidad
de consumo de oxígeno desde 62,7 ml/g de tiofenol a tempe-
ratura y presión normales del Ejemplo VI hasta 48,0 ml/g
de tiofenol a temperatura y presión normales, de consumo
de oxígeno del Ejemplo VII. La disminución en el consumo
25 de oxígeno como se ha indicado antes indica la cantidad in

ferior de peróxido de hidrógeno presente en el Ejemplo VII, con lo que se alivian los problemas de empleo de cáustica y generación de color.

5 EJEMPLO VIII

En este Ejemplo se añadieron 1,66 g de metil-mercaptano, 0,010 g de cianuro de potasio en fase de vapor y un sistema de catalizador que comprende 0,50 g de renio-ftalocianina-disulfonato y 0,50 g de rutenio-ftalocianina-tetra sulfonato dispersado en 25,6 g de alúmina a un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía un medio que comprende hidróxido de tetrabutil-amonio, un agitador magnético y medios de medida de entrada y consumo de aire. El matraz de oxidación se mantiene en las condiciones de oxidación de 150°C y a una presión de 5 atmósferas que es proporcionada por la introducción de aire al sistema de reacción durante un período de tiempo que comprende 15 minutos, que es el tiempo de oxidación al 100% aproximado de metil-mercaptano. El consumo de aire se mide al final de este período de tiempo, siendo dicho consumo de aire igual a una cantidad menor que la del Ejemplo normalizado controlado utilizando solamente el renio-ftalocianina-disulfonato.

25 EJEMPLO IX

En este Ejemplo se añadieron 0,52 g de sulfuro de so-

5 dio, 50 ml de hidróxido de sodio al 4% y 0,10 g de cobalto-
-ftalocianina-tetrasulfonato a un matraz de fondo redondo
de 100 ml que contenía un agitador magnético y medios de
medida de entrada y consumo de oxígeno. El matraz de oxi-
dación se mantuvo en las condiciones de oxidación de 20°C y
a una presión de 1 atmósfera que era proporcionada por la
introducción de oxígeno al sistema de reacción durante un
período de tiempo que comprendía aproximadamente 130 minu-
tos, que era el tiempo de oxidación al 100% aproximado.
10 El consumo de oxígeno se midió al final de este tiempo,
siendo dicho consumo de oxígeno 183,0 ml/g de sulfuro a
temperatura y presión normales. Debe observarse que el
fin de este Ejemplo era comparar el sistema de catalizador
monometálico conocido en la técnica de este Ejemplo con el
15 expuesto a continuación en el Ejemplo X que describe la
inesperada utilización del sistema de catalizador de dos
componentes.

EJEMPLO X

20 En este Ejemplo se añadieron 0,53 g de sulfuro de so-
dio, que se convirtió parcialmente en sulfuro de hidrógeno
antes de la oxidación, 50 ml de hidróxido de sodio al 4%,
0,10 g de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato y 0,30 g de
manganeso-ftalocianina-tetrasulfonato (una relación molar
25 3:1 de las especies de manganeso a las especies de cobal-

to): a un matraz de fondo redondo de 100 ml que contenía un agitador magnético y medios de medida de entrada y consumo de oxígeno. El matraz de oxidación se mantuvo en las mismas condiciones físicas del Ejemplo IX durante un período de tiempo que comprendía 125 minutos, el cual era el tiempo de oxidación al 100% aproximado. El consumo de oxígeno se midió al final de este período de tiempo, siendo dicho consumo de oxígeno 157,0 ml/g de sulfuro a la temperatura y presión normales.

Puede verse como una comparación de los Ejemplos IX y X que el sistema de catalizador del presente invento proporcionó resultados inesperados por el hecho de que se registró menos consumo de oxígeno utilizando el sistema de catalizador de dos componentes. Sin embargo, debe observarse que en el caso del sulfuro de hidrógeno la cantidad disminuida de consumo de oxígeno no significa menos formación de peróxido de hidrógeno como en el caso de la oxidación del compuesto tiofenol o mercaptano. Cuanto más pequeño es el consumo de oxígeno del Ejemplo, más pequeña es la cantidad de producción de tiosulfato a partir de la oxidación del sulfuro de sodio y mayor es el azufre.

EJEMPLO XI

En este Ejemplo se preparó un catalizador que comprendía 1,1 g de manganeso-ftalocianina-tetrasulfonato y 0,15 g

de cobalto-ftalocianina-tetrasulfonato en 45 g de Darco 12 x 20 (una marca registrada para un compuesto de carbón vegetal activado vendido con el nombre Darco 12 x 20). y se utilizó para oxidación de un material de carga que comprendía una alimentación líquida de 5,63 g de azufre como sulfuro de amoníaco por hora (derivándose este azufre del sulfuro de hidrógeno), y 0,73 g de tiosulfato de amonio por hora para un total de 6,36 g de azufre por hora. La temperatura se mantuvo a 52°C y la presión se mantuvo a 5 atmósferas, la circulación de la carga era a una velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) de 1,0 con el 90% de la cantidad estequiométrica de aire. Se recuperó el producto de oxidación resultante, se analizó y se encontró que contenía solamente 0,72 g de azufre en forma de tiosulfato de amonio, siendo dicho resultado inesperado por el hecho de que un experimento que utiliza un catalizador conocido en la técnica debía dar como resultado la conversión de 7-14% del sulfuro de amonio en tiosulfato de amonio. El producto de oxidación indica también una conversión de 69,6% de sulfuro de amonio en polisulfuro de amonio. Puede verse del tratamiento del sistema catalítico de dos componentes del presente invento que la cantidad de compuesto de tiosulfato se redujo drásticamente en presencia del nuevo sistema de catalizador del presente invento.

25

EJEMPLO XIII

En este Ejemplo se hace una comparación entre un catalizador de poli-metal-ftalocianina de acuerdo con la enseñanza de la patente de EE.UU. nº 3.565.959 y el sistema de catalizador del presente invento que comprende una mezcla de dos mono-metal-ftalocianinas.

Un catalizador de poli-hierro-manganeso-ftalocianina se preparó mezclando y haciendo reaccionar 0,1 mol de ácido piromelítico con 1,0 mol de urea, 0,025 moles de cloruro férrico y 0,075 moles de dicloruro de manganeso, calentándose la mezcla de reacción a 160°C durante 2 horas sustancialmente de acuerdo con el método de la patente de EE.UU. nº 3.565.959. El dicloruro de manganeso y el cloruro férrico se emplearon en una relación molar 3:1 para proporcionar un catalizador de poli-hierro-manganeso-ftalocianina que contenía manganeso e hierro sustancialmente en la misma relación molar que la empleada en el sistema de catalizador del presente invento. Además, se preparó un sistema de catalizador de acuerdo con el método que se ha descrito en la presente memoria. Así, se mezclaron 0,0081 g de manganeso-ftalocianina sulfonado con 0,0240 g de hierro-ftalocianina sulfonado proporcionando una mezcla de dichas ftalocianinas en sustancialmente una relación molar 3:1.

El sistema hierro-ftalocianina-manganeso-ftalocianina últimamente descrito, así como el catalizador de poli-hie

rro-manganeso-ftalocianina descrito primeramente de la pa-
tente de EE.UU. 3.565.959, se sometió a una evaluación com-
parativa con respecto a las tendencias de superoxidación
del catalizador por el método descrito en la presente memo-
ria. Este método determina cuanto peróxido de hidrógeno
como producto secundario se forma mientras se oxida una pe-
queña carga de tiofenol a disulfuro de difenilo. También
determina en que grado se superoxida el tiofenol. Básica-
mente, el método consiste en medir el consumo de oxígeno
total durante la oxidación del tiofenol. Así, en cada ca-
so, se colocaron 1,25 g de tiofenol, 20 ml de iso-octano,
50 ml de hidróxido de sodio al 8%, 0,008 g de cianuro de
potasio y 0,034 g de catalizador en una matraz de fondo re-
dondo de 100 ml que contenía un agitador magnético y medios
de medida de entrada de oxígeno y medida del consumo de oxí-
geno. El matraz se mantuvo a una temperatura de 20°C y a
una presión de una atmósfera que se proporcionó por la in-
troducción de oxígeno al matraz de oxidación hasta que se
completó la oxidación. El consumo de oxígeno se midió al
final del período requerido para efectuar la oxidación al
100% del tiofenol, siendo el consumo de oxígeno 62 ml por
gramo respecto al catalizador de la patente de EE.UU. nº
3.565.959 y 53,5 ml por gramo respecto al catalizador de la
presente memoria, que indica una superoxidación sustancial
por el catalizador de la Patente de EE.UU. 3.565.959 cuando

se compara con el catalizador de la presente memoria.

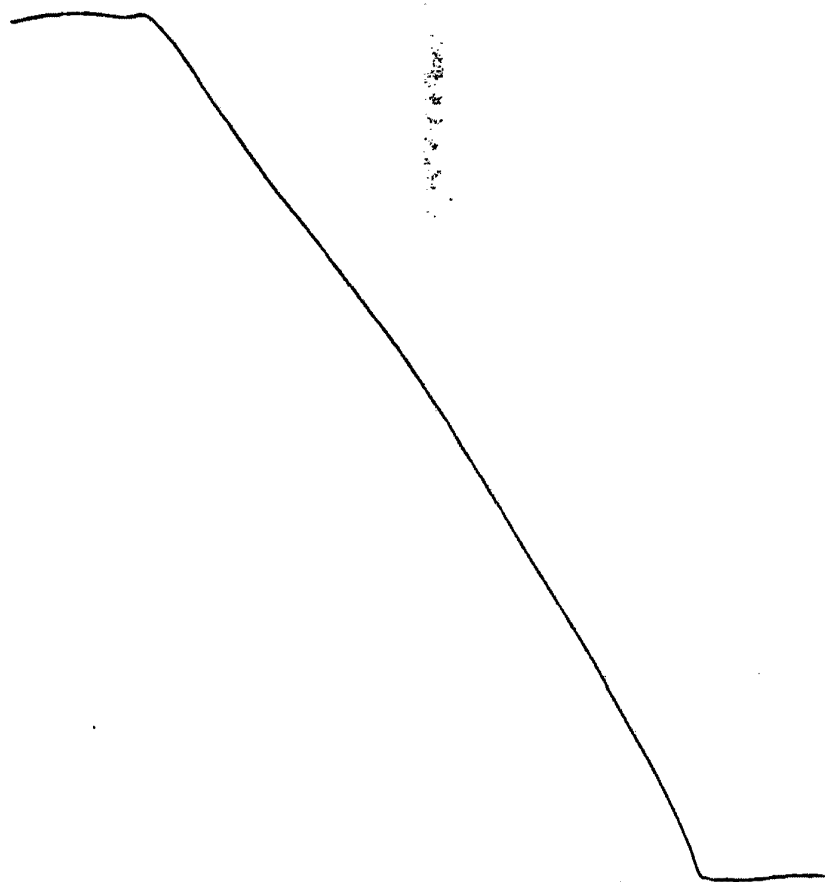
Por lo tanto este Ejemplo demuestra claramente una mejora patentable sobre la patente de EE.UU. nº 3.565.959, particularmente como se pone de manifiesto por la mejor selectividad con respecto a la oxidación de los compuestos que contienen azufre en hacer mínima la superoxidación a peróxido de hidrógeno y la formación resultante de los productos secundarios indeseables.

10

15

20

25



REIVINDICACIONES

5

10 1ª.- Un procedimiento para la oxidación de compuestos que contienen azufre, que comprende tratar de dichos compuestos que contienen azufre con un gas que contiene oxígeno en un medio que posee un pH de 8 a 14 en presencia de un sistema de catalizador que comprende un metal del Grupo VIIB-ftalocianina y un metal del Grupo VIII-ftalocianina en condiciones de oxidación y recuperar el compuesto oxidado que contiene azufre resultante.

15

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que las condiciones de oxidación incluyen una temperatura de 0ª a 500ªC y una presión de 1 a 100 atmósferas.

20

3ª.- El procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que el sistema de catalizador comprende de 1 a 6 moles del metal del Grupo VIIB-ftalocianina por mol del metal del Grupo VIII-ftalocianina.

25

4ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el compuesto que contiene azufre es un mercaptano.

mC

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que el mercaptano se selecciona de metil-mercaptano, propil-mercaptano y tiofenol.

5 6ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el compuesto que contiene azufre es sulfuro de hidrógeno.

7ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el gas que contiene oxígeno es oxígeno o aire.

10 8ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el metal del Grupo VIIB es manganeso o renio.

15 9ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que el metal del Grupo VIII se selecciona de rutenio, iridio, cobalto, níquel y hierro.

10ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que el sistema de catalizador está dispersado sobre un soporte sólido.

20 11ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el soporte sólido es carbón o Y-alúmina.

12ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el medio comprende hidróxido de sodio o amoníaco o un compuesto de amonio cuaternario.

25 13ª.- Un procedimiento para la oxidación de compuestos que contienen azufre.

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

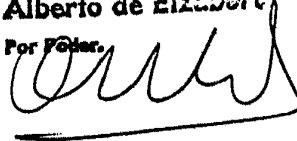
Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 15. ASO 1976

P.A.

Alberto de Elizabert

Por Fidei.



m/e