



ES	11	NUMERO	A 1
	21	455.004	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		13-1-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.926
Case 1724

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	648.854		14-1-76		E.U.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C10G 27/06		

54	TITULO DE LA INVENCION
"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN DESTILADO SULFURADO DE HIDROCARBUROS QUE CONTIENE MERCAPTANOS"	

71	SOLICITANTE (S)
UOP INC.	

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

72	INVENTOR (ES)
Kenneth Michael Brown	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento en el tratamiento de destilados de hidrocarburos, y particularmente a un método perfeccionado de endulzar o desmercaptanizar destilados sulfurosos de hidrocarburos, oxidando los mercaptanos del destilado a disulfuros, en presencia de un catalizador de ftalocianina sobre un soporte de carbón vegetal, en presencia de un medio básico y oxígeno. Se describe un medio básico perfeccionado, juntamente con un procedimiento para la recuperación y nueva utilización de un medio básico que se disuelve en el hidrocarburo tratado.

Técnica anterior

El endulzamiento de hidrocarburos en lecho fijo es muy conocido en la técnica. Se describe un procedimiento de endulzamiento en lecho fijo típico en la patente de los EE.UU. n.º 2.988.500 (Clase 208-206), cuyos principios se incorporan aquí como anterioridad. En esta patente, un destilado de petróleo sulfurado se pone en contacto con un lecho fijo de un catalizador de metal-ftalocianina mezclado con un soporte de carbón vegetal, en presencia de oxígeno y un reactivo alcalino. En la patente se indica que puede usarse cualquier reactivo alcalino, pero que se prefiere la disolución acuosa de hidróxido de sodio porque es lo más barato. Los demás reactivos alcalinos indicados eran

1 disoluciones acuosas de hidróxido de litio, hidróxido de
rubidio, e hidróxido de cesio. En la patente citada se in-
dicaba que era posible tener el reactivo alcalino en forma
de una disolución alcalina, pero que puede usarse una diso-
5 lución en un disolvente no alcalino. Se cree que en dicha
patente se hace referencia a un disolvente no acuoso, más
bien que a un disolvente no alcalino. Véanse 2, líneas 46-
49.

10 La ventaja de un procedimiento de tratamiento en
lecho fijo es que el refinador tiene un alto grado de con-
trol sobre la operación de endulzamiento, y puede estar ra-
zonablemente seguro de que serán tratados todos los hidro-
carburos que atraviesen su unidad de tratamiento en lecho
fijo. La ventaja de un procedimiento en lecho fijo como se
15 describe en esta patente es que no añade ninguna cantidad
importante de materiales perjudiciales al hidrocarburo tra-
tado. Ello contrasta con algunos otros procedimientos de
tratamiento, por ej. el procedimiento del plumbito, en el
que el azufre es uno de los reactivos de tratamiento usa-
20 dos, que dan origen a la posibilidad de contaminación por
azufre en los productos de hidrocarburo.

Otro tipo de procedimiento de endulzamiento, y
uno que tiene lugar casi por accidente en varias refineries,
es el endulzamiento por el inhibidor. Este es un fenómeno
25 observado cuando en una refinaria se añade un inhibidor,
tal como fenilendiamina, a los productos del petróleo, y
se almacenan los productos en un gran depósito. Al cabo de
varios días disminuye el contenido de mercaptano del produc-
to, y el producto puede llegar finalmente a ser dulce según
30 el ensayo doctor. En este proceso es necesario poner en

1 contacto el mercaptano con oxígeno, usualmente en presencia
de un reactivo alcalino. Quizás el mejor modo de diferen-
ciar el endulzamiento por el inhibidor del tratamiento en
lecho fijo es el tiempo de tratamiento. En una unidad de
5 tratamiento en lecho fijo, la duración del contacto entre
hidrocarburo y catalizador es casi siempre menor de una ho-
ra, es decir estos lechos fijos trabajan típicamente a una
velocidad espacial horaria de líquido de 1,0 o superior.
Por el contrario, en un endulzamiento por el inhibidor, la
10 reacción tarda varios días.

Aunque el procedimiento de endulzamiento en lecho
fijo, tal como se describe en la Patente de los EE.UU. nº
2.988.500, era muy satisfactorio para muchos materiales de
alimentación de hidrocarburos, se encontraban algunos pro-
15 blemas en la práctica de esa invención. Específicamente,
varios materiales de alimentación contenían ácidos nafténi-
cos y otros productos de oxidación que reaccionarían con
las disoluciones cáusticas fuertes usadas para aportar un
reactivo alcalino. El producto de reacción entre el ácido
20 nafténico y el reactivo alcalino formaba un jabón que podía
obstruir el lecho de carbón vegetal sobre el que está so-
portado el catalizador. Otro problema asociado al uso de
una disolución cáustica fuerte es que hay que disponer me-
dios que aseguran la eliminación de todo el material cáus-
25 tico del producto de hidrocarburo. Estas deficiencias pue-
den resolverse, no obstante, sin demasiada dificultad. Los
ácidos nafténicos pueden eliminarse de la alimentación con
un simple lavado previo de la misma con un material cáus-
tico diluido. Igualmente, la presencia de la disolución
30 cáustica puede evitarse haciendo pasar el hidrocarburo tra-

1 tado a través de un separador de dos fases, haciendo pasar
después la fase de hidrocarburo a través de una zona de la-
vado con agua para eliminar el material cáustico, haciéndolo
5 pasar después por otro separador de dos fases, y a con-
tinuación haciendo pasar la corriente de hidrocarburo a tra-
vés de un lecho de sal, que elimina cualquier cantidad de
agua que quede en el material de alimentación. Finalmente,
el paso del hidrocarburo tratado a través de un lecho de
arena asegura que se eliminan del procedimiento las últi-
10 mas trazas de agua.

Otro problema encontrado en las técnicas de tra-
tamiento es que se está usando el deseable procedimiento de
endulzamiento en lecho fijo para tratar destilados sulfuro-
15 sos de hidrocarburos muy refractarios. Los destilados de
hidrocarburo que se obtienen hoy día en las refinerías se
van haciendo más difíciles de tratar, porque, dada la de-
manda mundial de crudo, los destilados son enormemente di-
fíciles de endulzar. Con algunos destilados de hidrocarbu-
ros, el único modo de endulzarlos en una unidad de lecho
20 fijo convencional es disponer una frecuente sustitución del
catalizador en el lecho, y una sustitución aún más frecuen-
te del material cáustico fuerte usado para humectar el le-
cho de carbón vegetal.

Por consiguiente, se ha advertido en la invención
25 que sería muy deseable encontrar un modo de hacer funcionar
el procedimiento de tratamiento en lecho fijo sin usar una
disolución acuosa de hidróxido de sodio. Sería deseable
también poder encontrar un sustituto que fuera soluble en
hidrocarburos, y quizás eliminar la necesidad de una fase
30 alcalina por separado en el procedimiento de endulzamiento

1 en lecho fijo. También se ha observado que sería deseable
eliminar, si fuera posible, el problema de la eliminación
de desechos asociado al uso de disoluciones acuosas de hi-
dróxido de sodio.

5 Se ha efectuado una serie de ensayos, y se ha des-
cubierto que el uso de hidróxidos de amonio cuaternario per-
mitiría una eliminación completa del reactivo alcalino con-
vencional, es decir la disolución acuosa de hidróxido de so-
dio, usada en un procedimiento de tratamiento en lecho fi-
10 jo.

En consecuencia, la presente invención proporció-
na, en un procedimiento de tratamiento de un destilado sul-
furoso de hidrocarburo que contiene mercaptanos, en el que
se hacen reaccionar los mercaptanos con un agente oxidante
15 haciendo pasar el destilado, el agente oxidante y un medio
alcalino a través de un lecho fijo de un catalizador de fta-
locianina mezclado con un soporte de carbono, a una veloci-
dad espacial horaria de líquido de 0,1 a 20, un perfeccio-
namiento que comprende el uso de un compuesto de amonio cua-
20 ternario como medio alcalino.

En una de sus realizaciones, la presente inven-
ción proporciona un procedimiento para oxidar los mercapta-
nos presentes en una corriente de hidrocarburos líquida,
que comprende: (a) poner en contacto la corriente de hidro-
25 carburo con un agente oxidante, en presencia de un catali-
zador de quelato metálico y un reactivo alcalino orgánico,
para producir una corriente de hidrocarburos tratada, con
menor contenido de mercaptano y que contiene reactivo orgá-
nico alcalino disuelto; (b) poner en contacto con agua la
30 fase de hidrocarburos tratados, y recuperar una fase acuosa

1 que contiene al menos el 50% del reactivo orgánico alcali-
no presente en el hidrocarburo tratado; (c) hacer pasar la
fase acuosa de la operación (b) a unos medios de fracciona-
5 miento, y recuperar por separado a partir de los mismos
agua y reactivo orgánico alcalino concentrado; (d) recir-
cular el agua de la operación (c) a la operación (d); y
(e) recircular el reactivo orgánico alcalino concentrado de
la operación (c) a la operación (a).

10 Se cree que puede usarse cualquier compuesto de
amonio cuaternario altamente alcalino. El compuesto prefe-
rido es un hidróxido de amonio cuaternario, y particular-
mente el hidróxido de tetrabutilamonio.

15 Otro hidróxido de amonio cuaternario excelente es
uno en el que al menos uno de los sustituyentes sobre el
hidróxido de amonio es un anillo de benceno. Así pues, el
hidróxido de benciltrimetilamonio es otro reactivo alcali-
no excelente para uso en la presente invención.

20 Los compuestos de amonio cuaternario pueden usar-
se en una disolución acuosa o alcohólica, y sustituyen a
la disolución acuosa convencional de hidróxido de sodio.
Así pues, el lecho fijo de catalizador usado en el procedi-
miento de endulzamiento puede humectarse, bien de modo con-
tinuo o intermitente, con una disolución acuosa o alcalina
25 del compuesto de amonio cuaternario. En la realización pre-
ferida, los compuestos de amonio cuaternarios se disuelven
en el material de alimentación de hidrocarburos que entra
en la unidad de lecho fijo. Esto permite la eliminación de
una fase acuosa o alcohólica dentro del reactor de trata-
miento en lecho fijo.

30 Cuando los compuestos de amonio cuaternario se

1 usan en una disolución acuosa o alcohólica, la concentra-
ción ha de ser de 0,1 a 10 normal. El límite superior es
función de cuanta amina cuaternaria se disolverá en el me-
dio acuoso o alcalino usado para contener el reactivo alcali-
5 lino, mientras que el límite inferior se establece por la
concentración mínima requerida para dar un medio básico.
Parece que las concentraciones óptimas son de alrededor de
1 normal.

En la realización preferida se usa hidróxido de
10 amonio cuaternario sin ningún disolvente, es decir disuel-
to en el material de alimentación. Así, pueden añadirse pe-
queñas cantidades de HAQ (hidróxido de amonio cuaternario),
a un depósito de almacenamiento del que se suministra el
material de alimentación a la unidad, o bien al material de
15 alimentación a medida que llega a la unidad, o inyectarse
en el reactor corriente arriba del carbón vegetal. El HAQ
puede disolverse en un disolvente de hidrocarburo, o acuo-
so o alcohólico, para permitir una dosificación fácil del
QAH en el material de alimentación. Sin embargo, una vez
20 inyectado en el material de alimentación, el QAH se disol-
vería en el mismo.

El lecho fijo de catalizador trabajará de modo
sustancialmente igual que en las unidades de la técnica an-
terior; es decir, las temperaturas, la VEHL (velocidad es-
25 pacial horaria de líquido), la presión, y las cantidades
de agentes oxidantes añadidas serán convencionales. En la
práctica, las condiciones preferidas son una presión baja,
pero suficiente para mantener un funcionamiento en fase lí-
quida en el interior del reactor, típicamente de una a diez
30 atm. absolutas. Las temperaturas son en general las del an-

1 biente, o ligeramente superiores a la ambiente, lo que ace-
lera un poco la velocidad de reacción. Las temperaturas de
20 a 60°C son adecuadas. La VEHL puede variar entre 0,1 y
20. La proporción añadida de agente oxidante ha de ser al
5 menos suficiente para satisfacer la proporción estequiomé-
trica necesaria para oxidar a disulfuros los mercaptanos
contenidos en el material de alimentación. Usualmente se
añade aire en una proporción igual al 100 a 250 por ciento
de la proporción de aire requerido para oxidar todos los
10 mercaptanos.

El catalizador puede ser cualquier catalizador
que acelere la velocidad de oxidación del mercaptano en pre-
sencia de un reactivo alcalino, en grado bastante para per-
mitir el endulzamiento de un destilado sulfuroso de hidro-
15 carburo sobre un lecho fijo de catalizador. Algunos quelato-
s metálicos tienen suficiente actividad para permitir su
uso en tal procedimiento. Entre los quelatos metálicos se
prefieren las ftalocianinas. Se prefieren especialmente los
derivados monosulfonados de cobalto-ftalocianina. La sulfo-
20 nación del cobalto-ftalocianina hace al material lo bastan-
te soluble en varios disolventes para permitir la impregna-
ción de un lecho fijo de carbón vegetal con el catalizador.
El derivado monosulfonado se prefiere porque los derivados
altamente sulfonados son más solubles en agua que se usa
25 periódicamente para eliminar por lavado las impurezas acu-
muladas, lo que permite la extracción del catalizador del
lecho por lixiviación. Los últimos trabajos realizados con
catalizadores de poliftalocianina, y mezclas de diferentes
metal-ftalocianinas, indican que también estos catalizado-
30 res pueden ser aceptables para uso en la presente invención.

1 aunque no forman parte de la misma.

5 El material catalizador puede mezclarse, o formularse, con cualquier forma adecuada de carbón vegetal, por medios convencionales. Un modo excelente de preparar el catalizador es disolver, por ej. monosulfonato de cobalto-ftalocianina en metanol, y pasar repetidamente la disolución de metanol-catalizador sobre un lecho de carbón vegetal activado. El tipo concreto de catalizador usado, su método de preparación, y su incorporación sobre un lecho de soporte de carbón vegetal, no forman parte de la presente invención.

EJEMPLOS

15 Para evaluar la eficacia del medio alcalino de la presente invención se hicieron varios experimentos. Se usó un queroseno muy difícil de endulzar como material de alimentación de referencia. El queroseno contenía 180 ppm. en peso de azufre de mercaptano.

20 El procedimiento de ensayo empleado no era indicativo de una operación comercial, sino un procedimiento simplificado que diferenciase rápidamente los buenos reactivos alcalinos de los malos. El procedimiento de ensayo consistía en colocar 2 gramos de catalizador, humectados con 5 ml. del reactivo alcalino a ensayar, más 100 ml. de material de alimentación, en un matraz de 300 ml. Los matra-
25 ces se taparon después y se colocaron en un dispositivo de agitación automática. No se midió la temperatura, pero todos los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente en una sala mantenida a alrededor de 25°C, de modo que no se cree
30 que los cambios de temperatura fueran significativos. Se

1 tomaron muestras del contenido de los matraces a intervalos
uniformes, y se determinó el contenido de azufre de mercap-
tano del hidrocarburo.

5 Para asegurarse de la validez del ensayo, se hi-
cieron varios ensayos en blanco, es decir trabajando con
carbón vegetal que no contenía sobre sí ningún catalizador
de metal-ftalocianina, y trabajando con y sin reactivo al-
calino convencional (disolución acuosa de hidróxido de so-
10 dio). En todo el ensayo se usó material de carbón vegetal
del mismo lote, un carbón de origen vegetal vendido por
Westvaco Co. conocido en el comercio por Nuchar WA. El ca-
talizador se preparó impregnando el carbón vegetal con un
monosulfonato de cobalto-ftalocianina. El catalizador se
15 preparó disolviendo 0,15 gramos de sulfonato de cobalto-fta-
locianina en 100 cc de metanol. La cobalto-ftalocianina era
difícil de disolver, de modo que para asegurar que toda ella
había entrado en disolución, la disolución se hizo por eta-
pas, es decir se mezcló un cuarto del alcohol con la ftalo-
20 cianina, después se decantó, después se añadió el siguien-
te cuarto a la cobalto-ftalocianina que quedaba en el fondo
del matraz, con molturación del compuesto de cobalto. Esto
se repitió una tercera y una cuarta vez para asegurarse de
que todo el material activo se disolvía en el alcohol. El
25 alcohol se colocó después en un recipiente con 15 gramos
(100 cc) de carbón vegetal, se agitó ligeramente, y se de-
jó reposar durante la noche. Después se drenó el alcohol
del material, y el carbón vegetal se secó bajo vacío de bom-
ba de agua. El material de filtración tenía sólo un débil
color azul, pero no contenía ninguna proporción significa-
30 tiva de cobalto, de modo que el catalizador contenía 1% en

1 peso del sulfonato de cobalto-ftalocianina. Este cataliza-
dor se dividió en varias porciones de 2 gramos para usarlas
en la realización de los ensayos de actividad. Las bases
usadas, y los resultados del ensayo, se indican en la tabla
5 siguiente.

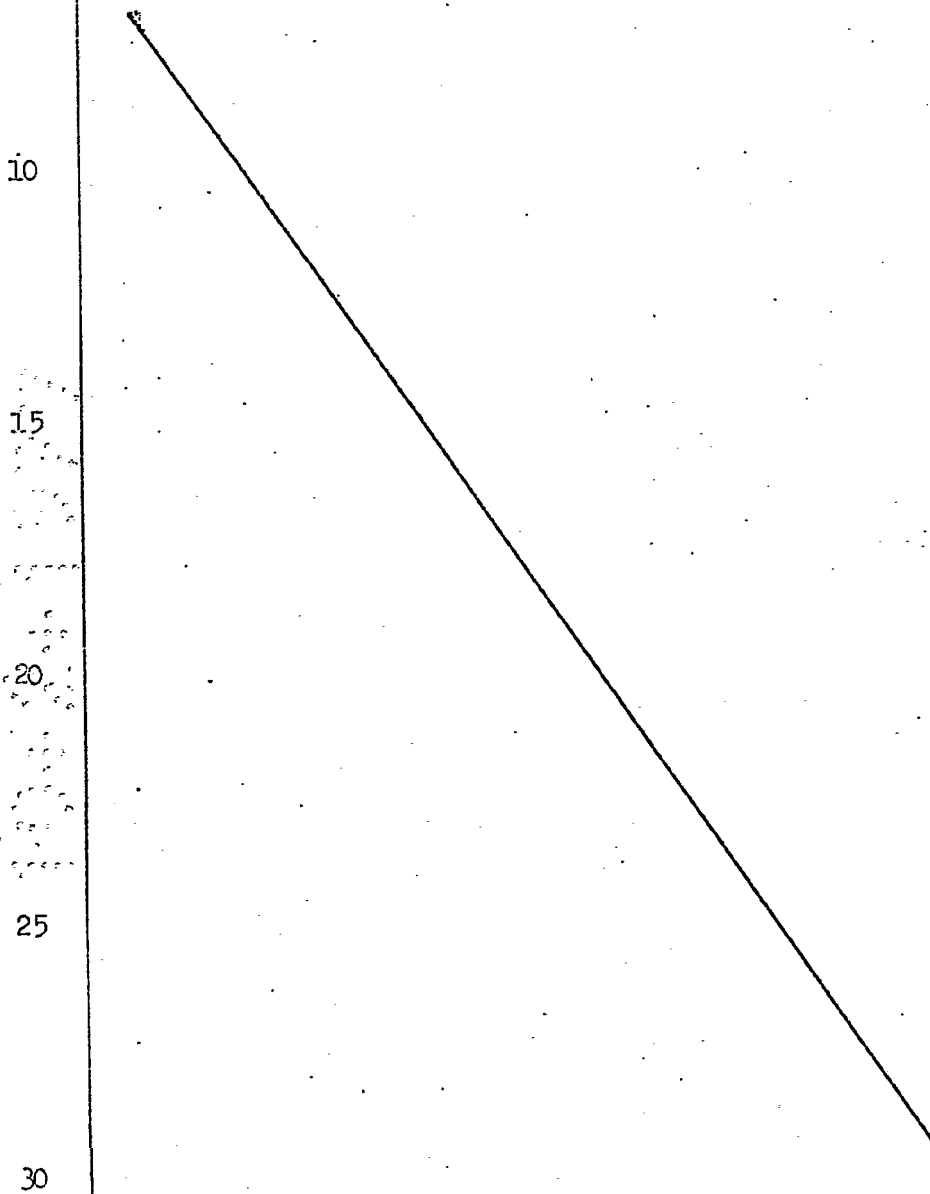


TABLA I: BASES INORGANICAS

ENSAYO	1	2	3	4	5	6
% en peso de catalizador	-0-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ml. de base	-0-	-0-	5	5	5	5
Descripción de la base	-	-	* NaOH acuoso	** NaOH alcohólico	*** NH ₄ OH acuoso	**** NH ₄ OH alcohólico
	----- ppm en peso de RSH					
Tiempo de agitación (minutos)	180	180	180	180	180	180
0	180	180	180	180	180	180
5	167	158	44	5	-	-
15	164	152	16	2	78	44
30	164	146	11	1	53	38

TABLA I: BASES INORGANICAS (Continúa de la página anterior)

ENSAYO	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Tiempo de agitación (minutos)	164	137	7	1	30	33
60	-	-	3	-	26	22
90	-	-	3	-	25	-
120	-	-	3	-	-	-

*NaOH 1N en H₂O

**Disolución 1N de NaOCH₃ hecha haciendo reaccionar Na metálico con alcohol metílico.

***NH₄OH 1N en H₂O

****Disolución 1N de NH₄OH hecha usando NH₄OH acuoso de pureza de reactivo y alcohol metílico.

1 Un guión indica que no se determinó el contenido
de mercaptano. Los resultados dados en el ensayo 3, es de-
cir con uso de disolución acuosa de NaOH, indican la acti-
5 vidad típica para un procedimiento en lecho fijo convencio-
nal. Sorprendentemente, el empleo de una disolución alcohó-
lica de NaOH da mucho mejores resultados que el uso de una
disolución alcohólica de NaOH; sin embargo, el uso de una
disolución alcohólica de hidróxido de sodio no forma parte
10 de la presente invención. No todas las disoluciones dieron
una mejora al pasar de una fase acuosa a una alcohólica,
como puede observarse comparando los resultados de NH_4OH
acuoso con NH_4OH alcohólico. El NH_4OH alcohólico parecía
dar una actividad inicial ligeramente más alta, pero, al
15 cabo de un período de 60 minutos, el contenido de mercap-
tano era de 100 a 20% más alto para la disolución alcohó-
lica que para la disolución acuosa.

Se sometieron a ensayo varias bases orgánicas.
Los resultados se presentan en la Tabla II.

20

25

30

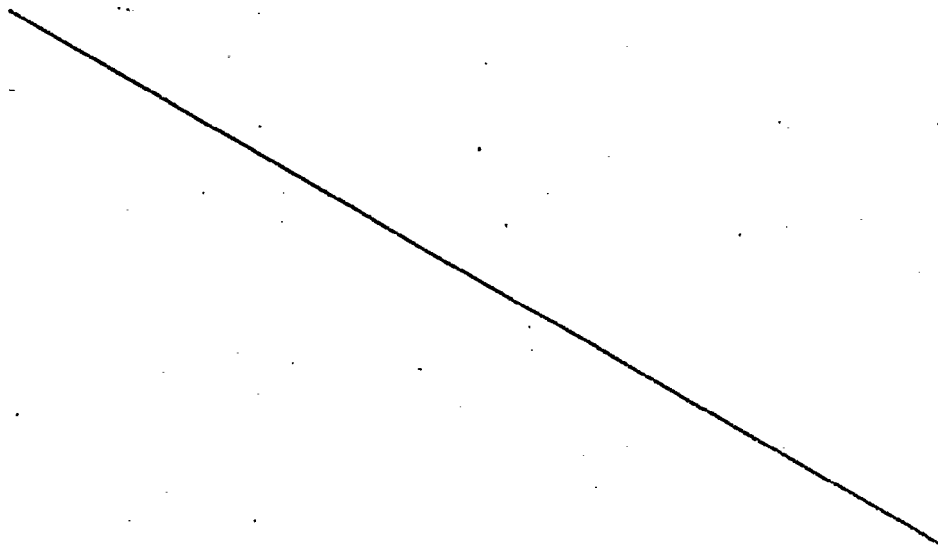


TABLA II

ENSAYO	7	8	9	10
% en peso de catalizador	1,0	-0-	1,0	1,0
Ml. de base	5	5	5	5
Descripción de la base	* HTMA acuoso	** HTMA alcohólico	*** HTMA alcohólico	**** HTMA alcohólico

Tiempo de agitación (minutos)

0	180	180	180	180
5	-	-	2	3
15	16	10	2	3
30	11	5	2	2

----- ppm en peso de RSH

TABLA II (Continúa de la página anterior)

ENSAYO	7	8	9	10
Tiempo de agitación (minutos)				
60	5	2	1	1
90	3	1	1	1
120	2	-	1	-

* Hidróxido de tetrametilamonio acuoso 1N (HTMA)

** HTMA al 22% en alcohol metílico

*** Disolución 1N de hidróxido de benciltrimetilamonio (HTMA) hecha usando base pura y alcohol metílico

**** Arquad T-50 (Armour) 1N (Hidróxido de trimetil-sebo-amonio) hecho usando la base y alcohol metílico

1. Además de este ensayo acelerado, se realizó un ensayo de una realización de la presente invención en una refinería. En ésta había una dificultad extrema para endulzar una gasolina pesada producida en una unidad de CFF.

5 La gasolina contenía grandes cantidades de materiales que se oxidarían formando goma, que hubiera obstruido el lecho, y cuerpos coloreados, que hacían inaceptable la gasolina. Además, la gasolina contenía concentraciones muy altas de azufre de mercaptano, que eran difíciles de oxidar. La uni-

10 dad de tratamiento de la refinería era un sistema de endulzamiento en lecho fijo con un catalizador similar al preparado para el ensayo de agitación discontinuo indicado anteriormente en esta Memoria. En la refinería se usaban com-

15 puestos nitrogenados básicos naturales presentes en el material de alimentación de hidrocarburo que entraba en la unidad, para dar la alcalinidad necesaria. El catalizador se desactivaba rápidamente, probablemente a causa de la formación de goma u otro material polímero sobre el lecho de catalizador con carbón vegetal. Además, el producto de

20 gasolina tenía un inaceptable contenido de goma. El contenido de goma se debía probablemente a una sobreoxidación del material de alimentación tratado. Muy al principio del experimento, una inyección de aire equivalente al 150% de la proporción estequiométrica convertiría los mercaptanos

25 en disulfuros, mientras que al final del experimento el producto de gasolina no sería dulce al ensayo "doctor" incluso con un 400 ó 500 por ciento de la proporción estequiométrica de aire. Incluso el aumento de las temperaturas a 51,6°C y la disminución del caudal de producción al 45% de

30 la capacidad de diseño no podría producir una gasolina dul-

1 ce. Además, el catalizador perdía actividad de modo irrever-
sible porque la operación entre regeneraciones iba de ocho
días a alrededor de tres días, y a un día. La regeneración
del catalizador se efectuó por acción del vapor de agua so-
5 bre el lecho de catalizador con vapor de 3,5 kg/cm² manomé-
tricos de la factoría, para desorber el material gomoso.

La unidad de tratamiento estaba diseñada para tra-
tar alrededor de 3,18 millones de litros por día de una ga-
solina pesada de una unidad de CCF. La temperatura de la
10 gasolina que entraba en la unidad era de 47,2°C. Se intro-
dujo oxígeno añadiendo aire comprimido en una proporción
equivalente a 1,1 veces la proporción de aire requerida pa-
ra convertir en disulfuros el azufre de mercaptano. El co-
lor Saybolt del material de alimentación era, en promedio,
15 aproximadamente de +20. El material de alimentación no pro-
cedía de un almacenamiento, sino fundamentalmente de otra
unidad en funcionamiento, la unidad de CCF de la refinería.
Por consiguiente, la composición de la alimentación varia-
ba de un día a otro de funcionamiento. En promedio, el in-
20 tervalo de ebullición del material de carga era de 51,6°,
82,1°, 140,4°, 194,2° y 223,1°C, para, respectivamente, el
punto inicial de ebullición, 10% de V.L. (volumen de líqui-
do), 50% V.L., 90% V.L. y punto final de ebullición. El ma-
terial de alimentación contenía de 40 a 70 ppm de nitróge-
25 no básico. El contenido de goma del material de alimenta-
ción se determinó por dos métodos, goma por chorro de aire
y goma por chorro de nitrógeno. El contenido de goma por
chorro de aire de gasolina de alimentación estaba comprendi-
do entre 12 y 33 mg/100 ml, mientras que el contenido de
30 goma por chorro de nitrógeno estaba comprendido entre 0 y

1 1 mg/100 ml. La gran diferencia en el contenido de goma me-
dido por los dos métodos indicaba que el material de ali-
mentación contenía una proporción excepcionalmente grande
de material que se oxidaría en presencia de aire formando
5 goma.

El compuesto de amonio cuaternario usado era hi-
dróxido de tetrametil-amonio, ó HTMA. El HTMA tiene un pe-
so molecular de 91,15 y es soluble en agua e hidrocarburos.
Estaba disponible en forma de una disolución al 26% en pe-
10 so en metanol. Para este ensayo se usó material de calidad
de reactivo, aunque se cree que el HTMA de calidad técnica
también es adecuado.

El ensayo se efectuó en varias fases, la primera
fase fue con inyección de HTMA, la segunda fase sin inyec-
15 ción de HTMA, y la tercera fue de nuevo con inyección de
HTMA. Esta secuencia de operación ilustraba cómo trabajaba
la unidad con y sin inyección de HTMA. La razón de la adi-
ción discontinua de HTMA era más accidental que voluntaria.
Se dispuso enseguida de tres bidones de 209 litros de la
20 disolución de HTMA al 26% en peso en metanol, mientras que
la entrega de dos o más bidones requería varios días. Por
consiguiente, se usó la cantidad disponible de HTMA, y,
cuando llegó más posteriormente, se usó también. Los datos
tomados durante este experimento se presentan con más de-
25 talle en la Tabla III. Estos datos son promedios de cada
día de operación, y son los mejores disponibles.

TABLA III

	1	2	3	4	5	6
DIA DE ENSAYO						
ALIMENTACION:						
RSH(mercaptano)ppm	320	300	270	263	280	280
Color Saybolt	+21	+20	+19	+21	+22	+21
Goma por chorro de aire,mg/100 ml	33	30	27	12		14
Goma por chorro de N ₂ , mg/100 ml	1	0	1	1		1
Millones litros por día	4,732	4,523	3,116	3,784	4,325	4,388
Aire, m ³ normales/hora	53,2	82,0	82,0			
Aire, % del mínimo	120	260	320	210	160	250
Temp. Rx, °C	48,8	48,8	48,8	48,8	49,4	48,8
Presión Rx, Kg/cm ² manom.	7,14	7,14	7,14	7,07	7,14	7,14

TABLA III (Continúa de la página anterior)

DIA DE ENSAYO	1	2	3	4	5	6
ALIMENTACION:						
IHSV* Rx	1,79	1,71	1,18	1,43	1,65	1,68
GASOLINA TRATADA:						
Azufre de mercaptano, ppm	2,2	22	28	28	15	10
Color Seybolt	+10	+1 to -7	-13	+13	+10 to -7	+4
Goma por chorro de aire, mg/100 ml	1	11	4	5	2	
Goma por chorro de N ₂ , mg/100 ml	0	1	0	3	1	

TABLA III (Continúa de la página anterior)

DIA DE ENSAYO	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
GASOLINA TRATADA:						
Indice de peróxido	IF 0,01	0,13	1,22	2,41	0,06	0,02
Ensayo Doctor	Neg	Pos/Neg	Neg	Pos/Neg	ligeramente positivo	ligeramente positivo
Inyección de HEMA	5,6	0	0	3,0	3,0	3,0

* Velocidad espacial horaria de líquido en el reactor

1 Como suplemento a los datos, se dan también las
notas hechas por un ingeniero químico que supervisaba el
ensayo:

5 "Inicialmente se establecieron en la unidad las
condiciones siguientes:

Caudal de gasolina de CCF pesada: 3,1 millones de
litros por día
(LPD).

Temperatura de la gasolina: 66°C

10 Caudal de aire: 1,1 x teórico

Azufre de RSH: 310 ppm

Color: +19 Saybolt

Velocidad de inyección de HTMA: 22,8 litros/hora

15 Concentración de HTMA en la gasolina: 8,8 ppm co-
mo N ó 10,7
ppm como OH.

20 "En no más de una hora tras el comienzo de la in-
yección de HTMA, el azufre de RSH del producto de gasolina
se redujo a 20 ppm. El caudal de aire se aumentó a 1,3 ve-
ces el teórico, y en cinco horas, el producto de gasolina
era negativo al ensayo doctor.

25 El caudal de carga de la unidad se aumentó a
4,738 millones de LPD, lo que redujo la inyección de HTMA
fijada a una concentración de 5,6 ppm como nitrógeno ó 6,8
ppm como OH en la carga de gasolina que entraba en el reac-
tor. El caudal de aire se redujo a 1,1 x teórico. Las con-
diciones anteriores se mantuvieron durante unas 16 horas
hasta que se hubieron usado los tres primeros bidones de
HTMA.

30 "El efecto de la pequeña cantidad de álcali aña-

1 dido fue dramático. La pérdida de color durante el ensayo
anterior fué de sólo 3 a 6 números Saybolt. El mercaptano
en el producto era de 1 a 2 ppm. La goma y el índice de
peróxido existentes eran mínimos. La alcalinidad del produc
5 to era baja, por ej. pH = 6,1. En resumen, este ensayo en
fábrica confirmaba los experimentos anteriores en planta
piloto efectuados en Des Plaines.

10 "Mientras se esperaba que llegasen a la unidad
los dos bidones restantes de HTMA, se observó el efecto de
la omisión de la inyección de HTMA en el rendimiento de la
unidad. La gasolina producida siguió desmercaptanizada du-
rante 10 horas, a un caudal de aire de 1,1 x teórico, una
vez interrumpida la inyección de HTMA. Fué necesario enton-
ces elevar el caudal de aire a 2,1 x teórico para mantener
15 el producto desmercaptanizado otras 10 horas, momento en
que se redujo a la mitad la VEHL del reactor y se aumentó
el caudal de aire a 3 x teórico para mantener desmercapta-
nizado el producto durante otras 12 horas. La gasolina per-
maneció sulfurosa durante otro día, y durante este tiempo
20 la pérdida de color del producto, la goma y el índice de
peróxido existentes aumentaron rápidamente. En ese momento
se añadieron a la unidad, a velocidad de inyección reduci-
da, los dos restantes bidones de HTMA.

25 "La inyección de HTMA a 3 ppm como nitrógeno y
4 ppm como nitrógeno, incluso a un caudal de aire de 3 x
teórico, no bastó para desmercaptanizar la gasolina, por
ej. a 10 ppm de azufre de RSH. Sin duda, esto se debe a la
corta duración de la inyección de HTMA después de haber de-
jado que el lecho se contaminase después del primer experi-
30 mento con HTMA. Por lo reducido de la goma y el índice de

1 peróxido existentes, así como el mejor color del producto,
se dedujo que el HPMA era beneficioso para la operación al
caudal de inyección reducido".

5 En el ensayo en refinería de la presente inven-
ción, en el que se añadía continuamente hidróxido de tetra-
metilamonio al material de alimentación de la unidad, no
se tuvo ningún problema de olor ni características inacep-
tables impartidas al material de alimentación por disolu-
ción del HPMA en el producto. Sin embargo, el experimento
10 fué de corta duración, y sobre sólo un material de alimen-
tación. Como muchos reactivos orgánicos alcalinos, y espe-
cialmente los compuestos de amonio cuaternario, son solu-
bles en el crudo, pueden aparecer en el producto tratado.
En el producto tratado puede haber presente una cantidad
15 importante del medio orgánico alcalino, cuando se requie-
re un medio altamente alcalino para el proceso de trata-
miento. Igualmente, el uso final del hidrocarburo puede es-
tablecer limitaciones muy estrictas a las cantidades de
reactivo orgánico alcalino que puede haber presentes. Esto
20 es particularmente cierto cuando se usa hidróxido de tetra-
metilamonio, que puede dar un olor a pescado a algunos ti-
pos de materiales de hidrocarburos.

También puede ser deseable recuperar el medio or-
gánico alcalino usado para permitir su nueva utilización
25 en el procedimiento. En general, se cree que las pequeñas
cantidades de QAH usadas en el procedimiento la presente
invención no justifican normalmente el que haya unas insta-
laciones complicadas de recuperación de QAH, pero los fac-
tores económicos de cada unidad de la refinería son dife-
30 rentes.

1 Cuando, por razones de economía, o para cumplir
con una especificación exigente del producto, se desea eli-
minar el reactivo orgánico alcalino disuelto en el material
de alimentación, puede hacerse extrayendo el reactivo or-
5 gánico alcalino del producto tratado por lavado con agua.
El agua de lavado puede fraccionarse después para recupe-
rar una fase de agua y una fase rica en reactivo alcalino.
La fase rica en reactivo alcalino puede recircularse al ma-
terial de alimentación que entra en la unidad, para satis-
10 facer una parte, o sustancialmente la totalidad, de las ne-
cesidades de reactivo alcalino del procedimiento. El agua
recuperada de la zona de fraccionamiento puede volver a
usarse para extraer por lavado el reactivo orgánico alcali-
no del producto tratado. Probablemente será necesario eli-
15 minar continuamente una pequeña proporción de la corriente
rica en reactivo alcalino, que contiene impurezas ácidas.
tales como ácidos nafténicos, fenoles, ácidos alifáticos y
similares, y desecharla mezclándola con fueloil para que-
mar en la fábrica. El consumo neto de reactivo orgánico al-
20 calino será sólo entonces función de los componentes áci-
dos no mercaptánicos del material de alimentación de la uni-
dad, además de cualquier pérdida de reactivo orgánico alca-
lino en el producto disuelto. En general, no es convenien-
te recuperar reactivo orgánico alcalino a no ser que en la
25 operación de lavado con agua se elimine del producto trata-
do al menos alrededor del 50% del reactivo orgánico alcali-
no que queda en el mismo.

30 Las solubilidades relativas del reactivo orgánico
alcalino en agua y en hidrocarburo, las especificaciones
del producto, y el precio del reactivo orgánico alcalino,

1 determinarán el tanto por ciento exacto de recuperación de
reactivo orgánico alcalino deseado, y la relación de agua
de lavado a producto tratado necesaria.

5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se re-
cogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un proce-
dimiento para tratar un destilado sulfurado de hidrocarbu-
ros que contiene mercaptanos, haciendo reaccionar los mer-
captanos con un agente oxidante, haciendo pasar el destila-
do, el agente oxidante y un medio alcalino a través de un
lecho fijo de un catalizador de ftalocianina asociado a un
soporte de carbono, a una velocidad espacial horaria de lí-
quido de 0,1 a 20, perfeccionamientos que comprenden usar
20 un compuesto de amonio cuaternario como medio alcalino.

25 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación
1ª, en los que el compuesto de amonio cuaternario es un hi-
dróxido de amonio cuaternario.

30 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación
1ª, en los que el compuesto de amonio cuaternario compren-
de hidróxido de tetrametil-amonio.

4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación
1ª, en los que el medio alcalino está contenido en una fa-
se acuosa o alcohólica separada dentro de la zona de reac-

1 ción.

5^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, en los que el medio alcalino está disuelto en el destilado de hidrocarburos.

5 6^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5^a, en los que el medio alcalino está disuelto en un fluido y se inyecta continuamente en el destilado de hidrocarburos.

10 7^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5^a, en el que el medio alcalino es hidróxido de tetrametilamonio.

8^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5^a, en los que el medio alcalino es hidróxido de benciltrimetil-amonio.

15 9^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, en los que el medio alcalino está presente en una proporción equivalente a 1 a 500 ppm. en peso, con relación al peso de destilado sulfurado de hidrocarburos.

20 10^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, caracterizados además porque dicho procedimiento comprende: (a) poner en contacto la corriente de hidrocarburos con un agente oxidante, en presencia de un catalizador de quelato metálico y un reactivo orgánico alcalino, para producir una corriente de hidrocarburos tratados con un contenido reducido de mercaptano y que contiene reactivo orgánico alcalino disuelto; (b) poner en contacto la fase de hidrocarburos tratada con agua, y recuperar una fase acuosa que contiene al menos 50% del reactivo orgánico alcalino presente en los hidrocarburos tratados; (c) hacer pasar la fase acuosa de la operación (b) a unos medios de fracciona-

25

30

1 miento, y recuperar por separado de la misma agua y reactivo
orgánico alcalino concentrado; (d) recircular el agua de la
operación (c) a la operación (b); y (e) recircular el reac-
5 tivo orgánico alcalino concentrado de la operación (c) a la
operación (a).

11ª.- Perfeccionamientos según la reivindica-
ción 10ª, en los que el agente oxidante es aire y el cata-
lizador de quelato metálico es un sulfonato de cobalto-fta-
locianina soportado sobre carbón vegetal.

10 12ª.- Perfeccionamientos según la reivindica-
ción 10ª, en los que el reactivo orgánico alcalino está
presente en una proporción equivalente a 1 a 500 ppm. en
peso, con relación al peso de hidrocarburo líquido.

15 13ª.- PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN PRO-
CEDIMIENTO PARA TRATAR UN DESTILADO SULFURADO DE HIDROCAR-
BUROS QUE CONTIENE MERCAPTANOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 27. AGO. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

