



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 456.480	(13) A 1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 3-3-1977	

P.- 65.257
Case 1725

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 633.879	4-3-76	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN DESTILADO AGRIO DE HIDROCARBUROS QUE CONTIENE MERCAPTANOS"

(71) SOLICITANTE (S) UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois 60016, Estados Unidos de América
--

(72) INVENTOR (ES) Charles Alfred Stansky
--

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

P.- 65.257

1

FUNDAMENTOS DE LA INVENCIONCampo de la invención

5

La invención se refiere a una mejora en el tratamiento de destilados de hidrocarburo, más particularmente a un método mejorado para endulzar destilados agrios de hidrocarburo oxidando a disulfuros los mercaptanos del destilado, en presencia de un catalizador de ftalocianina sobre un soporte de carbón vegetal, en presencia de un medio básico y oxígeno.

10

Técnica anterior

15

El endulzamiento de hidrocarburos agrios es bien conocido en las técnicas de refino de petróleo. Abundan los procedimientos relativos al tratamiento de destilados de petróleo tales como gasolina agria, gasolina craqueada, gasolina de primera destilación, nafta, combustible para aviones de reacción, queroseno, aceite combustible, etc.

20

El principal constituyente ofensivo de muchos destilados de hidrocarburo es el azufre de mercaptano, RSH. El azufre de mercaptano se puede eliminar con éxito por hidrotreatmento, usando un catalizador que contiene Co, Mo, etc, sobre un soporte tal como alúmina, a altas temperaturas, bajo altas presiones de hidrógeno. Este hidrotreatmento convertirá al azufre de mercaptano en H_2S , que se puede eliminar de las fracciones de hidrocarburo normalmente líquido, por destilación.

25

1 El hidrotratamiento es relativamente caro, y mu-
chos productos de petróleo pueden contener niveles de azu-
fre relativamente altos, siempre que el azufre no esté en
5 a su fuerte olor, y porque son más corrosivos. Para muchos
procedimientos es suficiente si los mercaptanos se convier-
ten en disulfuros, RSSH o RSSR.

Un procedimiento para el endulzamiento en lecho
fijo de destilados de hidrocarburo se muestra en la paten-
10 te de los EE.UU. 2.988.500 (Clase 208-206), cuyas enseñan-
zas se incorporan por referencia. En esta patente se usó
un catalizador nuevo para oxidar mercaptanos a disulfuros.
El nuevo catalizador expuesto en esta patente era sulfona-
15 to de cobalto-ftalocianina formando composición con un so-
porte de carbón orgánico. Se pasaba sobre el catalizador
una mezcla de queroseno agrio, solución acuosa de NaOH, y
aire, para convertir el azufre de mercaptano hasta un nivel
lò suficientemente bajo para que el queroseno recuperado
fuese dulce al plumbito sódico. La reacción de tratamiento
20 se efectuaba en presencia de un reactivo alcalino. El autor
de la patente enseñaba que se podía usar cualquier reactivo
alcalino adecuado, y enseñaba que los reactivos preferidos
eran hidróxido sódico e hidróxido potásico. Otros reactivos
considerados posibles eran las soluciones acuosas de hidró-
25 xido de litio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio.

1 Otro procedimiento de tratamiento se expuso en la
patente de los EE.UU. 2.744.854 (Clase 496-29), cuyas ense-
ñanzas se incorporan por referencia. En esta patente tenía
lugar un procedimiento similar de endulzamiento, pero la
5 reacción de endulzamiento siempre se efectuaba en depósitos
de almacenamiento en vez de en un recipiente de reacción.
Así, serían necesarios tiempos de reacción de varios días
para completar la conversión de azufre de mercaptano a di-
sulfuros. Hay en esa patente una enseñanza extremadamente
10 detallada y amplia en cuanto al tipo de reactivo básico que
se puede usar para facilitar la reacción de endulzamiento.
Se enseñan bases tanto orgánicas como inorgánicas, aunque,
por los ejemplos, se prefiere el uso de una fenilen-diami-
na. Opcionalmente, se puede añadir un quelato metálico para
15 acelerar el endulzamiento que tiene lugar en el depósito de
almacenamiento. En las enseñanzas específicas de compuestos
básicos que se pueden usar, además de hidróxido sódico e hi-
dróxido potásico, el autor de la patente enseña más de 50
compuestos y clases de compuestos diferentes que sirven como
20 reactivos básicos.

El endulzamiento de destilados de hidrocarburo po-
niéndolos en depósitos de almacenamiento no es, en general,
la forma preferida de convertir mercaptanos en disulfuros.
Las refinerías prefieren usar una etapa de tratamiento más
25 positiva para obtener un producto dulce al plumbito sódico.

1 El procedimiento de endulzamiento en lecho fijo ha disfrutado de éxito comercial mundial. Pese a la gran aceptación del endulzamiento en lecho fijo por la industria de refino, hay todavía unas pocas áreas en las que se han hecho intentos de mejorar el procedimiento. Específicamente, la práctica de usar soluciones acuosas de hidróxido sódico para proporcionar el medio básico requerido para oxidar mercaptanos a disulfuros ha tenido como resultado un problema de eliminación de cáustico. Eventualmente, la solución cáustica usada en una unidad de lecho fijo se hace inadecuada para seguir usándola. La razón más común para desechar soluciones cáusticas es que se acumulan en el cáustico diversas toxinas o venenos del catalizador, generados por la reacción de oxidación. Así, por un cierto número de razones, se ha de desechar el cáustico comúnmente usado en procedimientos de endulzamiento con lecho fijo. Aunque el hidróxido sódico es un producto químico muy barato de comprar, se está convirtiendo en un compuesto químico relativamente caro para tirarlo, debido a las preocupaciones sobre contaminación.

20 También preocupa a los refinadores el riesgo de que algo de la solución cáustica llegue a pasar de alguna forma al producto final. Para algunos usos, p. ej. combustible para aviones de reacción, no se pueden tolerar en el producto ni hidróxido sódico ni agua. Se toman elaboradas

1 medidas para asegurar que el producto de queroseno destina-
do a uso como combustible para aviones de reacción no con-
tenga ni agua ni NaOH. La solución comúnmente usada consis-
te en lavar con agua el queroseno efluente del procedimien-
5 to de tratamiento en lecho fijo, para eliminar solución de
hidróxido sódico. El queroseno lavado con agua se pasa lue-
go a través de un lecho de sal, de manera que la sal reac-
cione con cualquier agua contenida en el hidrocarburo, y
forme una salmuera que quede atrás. Finalmente, el quero-
10 seno se pasa a través de un lecho de arcilla o arena, pa-
ra eliminar las últimas trazas de agua o solución de sal-
muera que pudiera haber en el producto. Aunque eficaces,
tales medidas elaboradas se añaden al coste de tratamiento,
y aumentan el gasto de capital requerido para construir
15 una instalación para tratamiento de combustibles en los
que sea objetable la presencia de pequeñas cantidades de
soluciones acuosas de hidróxido sódico.

Otros problemas que se han encontrado en el pro-
cedimiento de endulzamiento en lecho fijo son la obtura-
20 ción ocasional del lecho de catalizador, debido a la for-
mación de jabones. Un cierto número de destilados de hidro-
carburo contenían ácidos nafténicos, y los ácidos nafténi-
cos reaccionaban con hidróxido sódico acuoso, formando un
jabón que forma un gel con el hidrocarburo, lo que, a su
25 vez, obturaba el lecho de carbón vegetal. Ha sido necesi-

1 rio disponer lavados previos cáusticos para eliminar esos
ácidos nafténicos de las alimentaciones que los contienen,
de manera que la alimentación a la unidad de endulzamiento
en lecho fijo esté sustancialmente libre de ácidos nafténi-
5 cos. El típico lavado previo de ácido nafténico es un gran
recipiente lleno de una solución diluida de hidróxido sódico.
Aunque tal recipiente es eficaz, y relativamente barato,
aún se añade al coste de hacer funcionar un procedimiento
de tratamiento en lecho fijo.

10 Debido a estas dificultades que se encuentran con
algunos materiales de alimentación, y algunas especifica-
ciones de producto, el autor de la presente invención inter-
tó hallar alguna manera de eliminar enteramente estos pro-
blemas, en vez de añadir una etapa adicional aguas arriba
15 o abajo de las unidades existentes de tratamiento en lecho
fijo. Sus investigaciones mostraron que la mayoría de los
problemas estaban causados por algo contenido en la alimen-
tación, que reaccionaba con la solución acuosa de hidróxi-
do sódico usada como medio básico, o estaban causados por
20 restos del medio básico que aparecían en el producto. Des-
cubrió un sustituto de las soluciones de hidróxido sódico
actualmente usadas en procedimientos de tratamiento en le-
cho fijo. El sustituto proporcionó una sustitución satis-
factoria de forma sin igual para las soluciones básicas ha-
25 bitualmente usadas. El material que descubrió son las te-

1 traalcohol-guanidinas.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

Por tanto, la presente invención proporciona, en un procedimiento para tratar un destilado agrio de hidrocarburo, que contiene mercaptanos, pasando el destilado y un agente oxidante sobre un lecho fijo de catalizador de ftalocianina formando composición con un soporte de carbono, en presencia de un medio alcalino, la mejora que comprende usar una tetraalcohol-guanidina como medio alcalino.

Además de eliminar algunos de los problemas causados por las soluciones de hidróxido sódico de la técnica anterior, el presente autor halló que se obtenía un beneficio inesperado usando tetraalcohol-guanidina como medio básico. Este beneficio era un inesperado y sorprendente aumento de la actividad catalítica aparente de la unidad de endulzamiento en lecho fijo. El uso de tetraalcohol-guanidina permitió que se efectuase una conversión de mercaptano significativamente perfeccionada, en un procedimiento de endulzamiento en lecho fijo. El uso de tetraalcohol-guanidinas también es beneficioso en cuanto a que las guanidinas permanecen en la fase hidrocarburo, y pasan a los depósitos de almacenamiento usados para los hidrocarburos. Las guanidinas actúan suprimiendo la degradación de color en el almacenamiento, y también pueden actuar como inhibidor de corrosión. Además, las guanidinas no cambian el color del pro

1 ducto de hidrocarburo, en contraste esto con algunas de las fenilen-diaminas, que comunican un color rojo al producto.

DESCRIPCION DETALLADA

5 Un método excelente para efectuar el tratamiento de hidrocarburos en lecho fijo está expuesto en la patente de los EE.UU. 2.988.500, antes mencionada, e incorporada por referencia. Todo lo que se enseña en esta patente se puede usar con buen efecto en la práctica de la presente
10 invención, con la sustitución del reactivo alcalino de esa patente por una tetraalcohol-guanidina.

15 La tetraalcohol-guanidina es preferiblemente tetrametil-guanidina. En vez de cuatro grupos metilo se pueden usar cuatro grupos etilo, propilo, butilo, etc, o también se pueden usar guanidinas que contengan grupos alcohol de longitudes de cadena variables. Se prefiere la tetrametil-guanidina debido a que está fácilmente disponible y es barata. Otra ventaja de la tetrametil-guanidina es que
20 puede reaccionar con ácidos nafténicos ligeros y pesados, fenoles, etc, sin formar sales tipo jabón. El producto de reacción de la guanidina y los ácidos nafténicos es soluble en medio de hidrocarburo, de manera que no obtura el lecho de catalizador. Esto contrasta con el producto de reacción de los ácidos nafténicos con hidróxido sódico en
25 solución acuosa, que forma jabones y geles que obturan com

1 pletamente y hacen ineficaz un lecho de catalizador. Tam-
bién se eliminan los problemas de emulsión, debido a que
se eliminan las sales sódicas. Las emulsiones hacen que se
5 arrastre agua a los depósitos de almacenamiento, originando
un exceso de agua en el depósito. Estos jabones también pue-
den llevar sodio y agua al producto acabado, lo que no es
deseable.

Debido al vasto número y variedad de materiales
crudos que se están tratando, puede ser deseable usar al-
10 cohil-guanidinas más pesadas para tratar materiales de car-
ga muy pesados. En general, cuanto más largos sean los gru-
pos alcohilo más soluble será la guanidina en el hidrocar-
buro. Los experimentos del presente autor han mostrado, sin
embargo, que incluso las más ligeras de las tetraalcohil-
15 -guanidinas pueden realizar un trabajo muy eficaz de endul-
zamiento, a concentraciones tan bajas que es completamente
soluble en el aceite de hidrocarburo tratado, tal como un
queroseno.

La concentración de tetraalcohil-guanidina debe
20 ser suficiente para proporcionar el medio básico necesario
para que tengan lugar estas reacciones catalíticas de en-
dulzamiento. La tetraalcohil-guanidina se añade de preferen-
cia continuamente al hidrocarburo a tratar, o bien, alter-
nativamente, se puede poner en una solución acuosa o alco-
25 hólica que se bombea periódicamente por un lecho fijo de

1 catalizador, para humedecer la superficie del mismo con so-
lución básica.

5 El catalizador usado puede ser cualquier catali-
zador que acelere la velocidad de oxidación de mercaptano
en presencia de un reactivo alcalino, lo suficiente para
permitir el endulzamiento de un destilado agrio de hidro-
carburo sobre un lecho fijo del catalizador. Algunos quela-
tos metálicos poseen la actividad suficiente para permitir
su uso en tal procedimiento. Entre los quelatos metálicos
10 se prefieren las ftalocianinas. Se prefieren especialmente
los derivados monosulfonados de cobalto-ftalocianina. La
sulfonación de la cobalto-ftalocianina hace al material lo
bastante soluble en diversos disolventes para permitir la
impregnación de un lecho fijo de carbón vegetal con el ca-
15 talizador. Se prefiere el derivado de monosulfonato, debido
a que los derivados más sulfonados son más solubles en los
medios de hidrocarburo a tratar, permitiendo que el catali-
zador se elimine del lecho por lixiviación. El trabajo re-
ciente hecho con catalizadores de poliftalocianina, y mez-
20 clas de diferentes ftalocianinas metálicas, indica que tam-
bién esos catalizadores pueden ser aceptables para uso en
la presente invención, aunque no forman parte de ella.

25 Con el material catalítico se puede formar una
composición con cualquier forma adecuada de carbón vegetal,
por medios usuales. Una manera excelente de preparar el ca-

1 talizador es disolver, p. ej. monosulfonato de cobalto-fta-
locianina, en metanol, y pasar la solución del catalizador
en metanol repetidamente por un lecho de carbón vegetal ac-
5 tivado. El tipo preciso de catalizador usado, su método de
preparación y su incorporación en un lecho de soporte de
carbón vegetal no forman parte de la presente invención.

EJEMPLOS

10 Para evaluar la eficacia de la tetraalcohol gua-
nidina de la presente invención se efectuó un cierto núme-
ro de experimentos. Como material de alimentación de refe-
rencia se usó un queroseno que era muy difícil de endulzar.
El queroseno contenía 180 ppm en peso de azufre de mercap-
tano.

15 El ensayo que se usó no pretendía ser indicativo
de una operación comercial, sino que pretendía ser un méto-
do simplificado que separase rápidamente los buenos reacti-
vos alcalinos de los malos. El método de ensayo era poner
2 gramos de catalizador, humedecidos con 5 ml del reactivo
alcalino que se estuviese ensayando, más 100 ml de materia-
20 de alimentación, en un matraz de 300 ml que luego se tapó.
Luego se pusieron los matraces en un dispositivo automático
de agitación. La temperatura no se midió, pero todos los
ensayos se efectuaron a temperatura ambiente en una habi-
tación mantenida a aproximadamente 25°C, de manera que no
25 se cree que los cambios de temperatura sean significativos.

1 Se tomó muestra del contenido de los matraces a intervalos uniformes, y se determinó el contenido de azufre de mercaptano en el hidrocarburo.

5 Para asegurar la validez del ensayo se efectuó un cierto número de controles, es decir, operación con carbón vegetal que no contenía catalizador de ftalocianina metálica sobre él, y operación con reactivo alcalino usual (solución de hidróxido sódico). En todo el ensayo se usó el mismo material de carbón vegetal, un carbón orgánico de 10 origen vegetal vendido por Nuchar Co. El catalizador se preparó impregnando el carbón vegetal con monosulfonato de cobalto-ftalocianina. El catalizador se preparó disolviendo 0,15 gramos de sulfonato de cobalto ftalocianina 15 de disolver, de manera que, para asegurar que toda pasase a solución, la disolución transcurrió por etapas, es decir, se mezcló un cuarto del alcohol con la ftalocianina, luego se decantó, después se añadió la siguiente porción de un cuarto a la cobalto-ftalocianina que quedaba en el 20 fondo del matraz, rascando el compuesto de cobalto. Esto se repitió una tercera y cuarta vez, para asegurar que todo el material activo se hubiese disuelto en el alcohol. Luego se puso el alcohol en un recipiente con 15 gramos (100 cc) de carbón vegetal, se agitó ligeramente, y se dejó 25 reposar durante la noche. Después se drenó el alcohol

1 del material, y se secó el carbón vegetal bajo vacío de
 bomba de agua. El filtrado solo tenía un débil color azul,
 pero no contenía ninguna cantidad significativa de cobalto,
 de manera que el catalizador contenía 1% en peso del sul-
 5 fonato de cobalto-ftalocianina. Este catalizador se divi-
 dió en varias porciones de 2 gramos para uso en la realiza-
 ción de los ensayos de actividad. Las bases usadas, y los
 resultados del ensayo, se presentan en la tabla siguiente.

TABLA I: BASES INORGANICAS

10	<u>ENSAYO</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
	% en peso de ca- talizador	0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	ml de base	0	0	20	20	20	20
	Descripción de la base	-	-	NaOH acu- so ^{xx}	NaOH alco- hóli- co ^{xxx}	NH ₄ OH acu- so ^{xxxx}	NH ₄ OH alco- hóli- co ^{xxxx}
15		- - - - - ppm en peso de RSH - - - - -					
	Tiempo de agita- ción (minutos)						
	0	180	180	180	180	180	180
	5	167	158	44	5	-	-
20	15	164	152	16	2	78	44
	30	164	146	11	1	53	38
	60	164	137	7	1	30	33
	90	-	-	3	-	26	22
	120	-	-	3	-	25	-

25 * NaOH 1N en H₂O

1 ~~##~~ Solución de NaOCH_3 1N formada haciendo reaccionar Na me-
tal con alcohol metílico

~~###~~
 NH_4OH 1N en H_2O

5 ~~####~~ Solución de NH_4OH 1N formada usando NH_4OH acuoso de
calidad reactivo, y alcohol metílico.

10 Un guión indica que el contenido de mercaptano
no se ensayó. Los resultados presentados en el ensayo 3,
es decir, el uso de solución acuosa de NaOH , se pueden con-
siderar como actividad normal para un procedimiento usual
de lecho fijo. Sorprendentemente, el uso de una solución
alcohólica de NaOH da resultados mucho mejores que el uso
de una solución acuosa de NaOH ; sin embargo, el uso de una
15 solución alcohólica de hidróxido sódico no forma parte de
la presente invención. No todas las soluciones mostraron
una mejora al ir de una fase acuosa a una alcohólica, como
se puede observar al comparar los resultados de NH_4OH acuo-
so con NH_4OH alcohólico. El NH_4OH alcohólico pareció dar
20 una actividad inicial ligeramente mayor, pero tras un pe-
riodo de 60 minutos el contenido de mercaptano era 10 a
20% mayor para la solución alcohólica que para la solución
acuosa.

25 Se ensayó un cierto número de bases orgánicas.
Los resultados se presentan en la Table II.

TABLA II: BASES ORGANICAS

ENSAYO	<u>3</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
% en peso de catalizador	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ml de base	20	20	20	20	20
Descripción de la base	NaOH acuoso	Dietilamina alcohólica ^{ca}	Dietilén triamina alcohólica ^{ca}	Tetrametil guanidina alcohólica ^{ca}	Arquard alcohólico ^{ca}
Tiempo de agitación (minutos)	0 5	180 44	180	180 8	180 5
	15 30	31 27	71 53	7 5	3 3
	60 90	7 3	22 19	3 3	2 2
	120	3			

* Solución de dietilamina LN formada usando base pura y alcohol metílico.

**

Dietilentriamina LN formada usando base pura y alcohol metílico

Solución de tetrametil-guanidina LN formada usando base pura y alcohol metílico.

Arquard T-50 de Armour LN (hidróxido de trimetil-sebo-amonio) formado usando la base y alcohol metílico.

1 El procedimiento de la presente invención se
ilustra en el ejemplo en que la base era tetrametil-guanidina
alcohólica. El último ensayo, hidróxido de trimetil-
5 -sebo-amonio alcohólico, es una ilustración de un medio bá-
sico que funciona para convertir azufre de mercaptano, pe-
ro que no es aceptable para uso en el refino de petróleo.
La base usada en ese ejemplo comunicó un color verde oscu-
ro al queroseno ensayado, y tuvo como resultado la forma-
ción de una emulsión cuando se hizo en el queroseno el en-
10 sayo del plumbito sódico. Cualquiera de esas propiedades
sola, es decir, la formación de color o la formación de
emulsión, eliminaría a esa base concreta del uso como adi-
tivo comercial para petróleo.

15 Por tanto, se puede ver que el procedimiento de
la presente invención proporciona una manera de tratar que
rosenos, incluso difíciles de endulzar, sin uso de una so-
lución acuosa de hidróxido sódico. Además, el reactivo bá-
sico de la presente invención proporciona un procedimiento
de endulzamiento más eficaz que las soluciones acuosas de
20 NaOH o varias bases orgánicas sugeridas por la técnica an-
terior.

1

REIVINDICACIONES

5

1ª.- Procedimiento para tratar un destilado agrario de hidrocarburo que contiene mercaptanos, pasando el destilado y un agente oxidante sobre un lecho fijo de un catalizador de ftalocianina formando composición con un soporte de carbono, en presencia de un medio alcalino, caracterizado por el uso de una tetraalcohol-guanidina como medio alcalino.

10

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la tetraalcohol-guanidina es tetrametil-guanidina.

15

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde el medio alcalino consiste en una solución alcohólica de tetrametil-guanidina.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, donde el alcohol es alcohol metílico.

20

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la guanidina está presente en cantidad equivalente a 1 a 500 ppm en peso, basado en el peso de destilado agrario de hidrocarburo.

6ª.- PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN DESTILADO AGRIC DE HIDROCARBUROS QUE CONTIENE MERCAPTANOS.

1

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

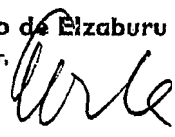
Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

5

Madrid, 30. MAR. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



10

15

20

25

30