



ESPAÑA

18 ES	11 NUMERO 469.462	19 A1
	21 FECHA DE PRESENTACION 4-Mayo-1.978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria.

PATENTE DE INVENCION 20 FEB. 1979

A1 469.462 790401 C07C 7/01

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 794.153	52 FECHA 5-5-77	53 PAIS E.U.A.
---	--------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C10G	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR ACIDOS DE HIDROCARBUROS LIQUIDOS"

71 SOLICITANTE (S) UOP INC (CASE 1793)

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

72 INVENTOR (ES) Thomas Ace Verachtert.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.924)

MCS/.

POOR
QUALITY

1 Muchos hidrocarburos contienen azufre en forma
de mercaptanos (tioles). Los mercaptanos están casi invariablemente presentes en el GPL, las gasolinas craqueadas, las gasolinas de extracción directa, gasolinas naturales,
5 y en los productos de destilación de hidrocarburos más pesados, incluyendo, por ej. el queroseno y el fueloil.

 Estos componentes de mercaptano son molestos principalmente por su olor intenso, pero también, en algunos casos, a causa de su reacción química con otros hidrocarburos o componentes del sistema de combustible, reacción causante de problemas.
10

 Ha habido muchos intentos de proporcionar procedimientos que eliminasen o convirtieran los mercaptanos. Algunos de los primeros procedimientos incluían el tratamiento de la fracción de hidrocarburos con sosa cáustica, arcillas, y el tratamiento hidrogenante. Hubo una mejora importante en el tratamiento de las fracciones de hidrocarburos cuando se anunció el Proceso Merox de UOP a la industria, en 1959. El Oil and Gas Journal, en la edición del 26 de octubre de 1959, contiene una discusión del Proceso Merox, y también de algunos procedimientos de la técnica anterior.
15
20

 Este procedimiento usaba un catalizador que era soluble en sosa cáustica, o, alternativamente, se mantenía sobre un soporte, para oxidar los mercaptanos a disulfuros en presencia de oxígeno y sosa cáustica.
25

 En la patente de los EE.UU. Nº 3.108.081 se describe un catalizador que comprende un soporte adsorbente y un catalizador de ftalocianina para la oxidación de mercaptanos. Los principios de esta patente se incorporan
30

1 como referencia. Esta patente decía que una ftalocianina particularmente preferida era el derivado sulfonado, prefiriéndose especialmente el monosulfonato.

5 En funcionamiento comercial, existe cierto número de venenos del catalizador u otros materiales perjudiciales presentes en la alimentación de hidrocarburo a las unidades de tratamiento equipadas para la separación o conversión de mercaptanos. Se encuentran frecuentemente trazas de componentes ácidos tales como ácidos nafténicos y H_2S .

10 El H_2S es frecuentemente de origen natural, pero también está presente como subproducto de algunas etapas anteriores en el tratamiento, en las que los compuestos de azufre, en presencia de hidrógeno y alta temperatura, se descomponen formando H_2S . Cuando la corriente de alimentación de hidrocarburos que se está tratando es o bien una nafta o un queroseno, la mayor parte del H_2S se separa por destilación; sin embargo, tal separación no es siempre completa y se requiere un tratamiento adicional de la corriente de hidrocarburos.

15 Los ácidos nafténicos, y otros ácidos carboxílicos, se encuentran comúnmente en el petróleo crudo. Durante la destilación, los ácidos nafténicos se co-destilan con los hidrocarburos de intervalos de ebullición similares que se concentran en las diversas corrientes de destilados. Los ácidos nafténicos tienen características que permiten su solubilidad tanto en hidrocarburos como en un medio acuoso, y frecuentemente se llaman tensioactivos por su actividad en superficies tales como la superficie de separación entre un hidrocarburo líquido y el agua. Cuan-

1 do se neutralizan con sales alcalinas, los ácidos nafté-
nicos forman naftenatos alcalinos que son químicamente si-
milares a jabones. Como tales, tienden a emulsionar las
5 fases de hidrocarburos y acuosa, interfiriendo con la se-
paración eficaz de las fases de aceite y agua. Por estas
propiedades, deben separarse de los productos acabados en
los que las emulsiones acuosas son inadmisibles, o del ma-
terial de alimentación a los procedimientos de tratamien-
to químico, donde interfieren con un tratamiento eficaz.

10 Por consiguiente, las técnicas de tratamiento
han desarrollado varios modos de tratar estos problemas.
Un modo es simplemente proporcionar un gran recipiente,
llamado de pre-lavado, lleno parcialmente con sosa cáusti-
ca acuosa diluída, dispersar el hidrocarburo que contiene
15 los componentes ácidos en trazas en la sosa cáustica acuo-
sa, y pasar la corriente de hidrocarburo hacia arriba a
través del recipiente. Típicamente, la corriente entrante
de hidrocarburos entra en el recipiente de prelavado a
través de una serie de toberas para asegurar que hay un
20 contacto íntimo del hidrocarburo con la sosa cáustica di-
luída. A veces el contacto se logra haciendo circular to-
do el material de sosa cáustica disponible con una bomba,
para mezclar la sosa cáustica con el hidrocarburo entrante
en las tuberías. La concentración y cantidad de la di-
25 solución cáustica usada se ajustan generalmente de modo que
se absorba por la sosa cáustica muy poca cantidad de los
mercaptanos débilmente ácidos del material de alimentación.
Sólo se eliminan por el pretratamiento cáustico los áci-
dos nafténicos más ácidos, el H_2S y otras trazas de com-
30 puestos ácidos. Cuando se requieren muy bajos contenidos

1 de ácido en el producto, el recipiente de pre-lavado puede ir seguido por un coalescedor de filtro de arena que separa las gotitas arrastradas de sales acuosas de la corriente de hidrocarburo que está siendo tratada. Sin embargo, un filtro de arena requiere una atención frecuente para mantener su eficacia coalescente, y la arena está expuesta al ataque por disoluciones acuosas básicas.

5 Desgraciadamente, esta operación no siempre da una solución satisfactoria al problema de separar los ácidos. El uso de un gran recipiente de prelavado aumenta el coste de capital de la instalación y puede no aportar una utilización eficaz de la disolución cáustica. En el caso de la separación de ácidos nafténicos, hay que emplear una sosa cáustica muy diluída para la más eficaz separación de los ácidos. El uso de un sistema discontinuo de prelavado significa también que la eficacia de separación de ácido nafténico es cíclica. La eficacia es máxima cuando la sosa cáustica es de nueva aportación, y mínima inmediatamente antes de desechar la sosa cáustica débil. Por la naturaleza discontinua del proceso, y por la naturaleza tensioactiva de los jabones de naftenato, siempre se desecha una cierta cantidad de sosa cáustica no neutralizada con la sosa cáustica agotada.

15 Incluso usando un coalescedor convencional después del recipiente de prelavado, por ej. un filtro de arena o un coalescedor de manta de tela metálica, el arrastre de sales ácidas es aún a veces excesivo. Esto es porque la eficacia de los coalescedores depende de muchos factores. Sólo puede obtenerse una eficacia razonable dentro de un intervalo relativamente estrecho de velocidad, y es

1 común la pérdida de eficiencia con el uso a medida que la
acumulación de partículas, el desgaste de la arena, la --
formación de acanaladuras, y otros factores, causan un de-
terioro en el rendimiento. La incapacidad de los coales-
5 cedores convencionales para mantener altas eficacias sin
un mantenimiento frecuente ha conducido al uso de coales-
cedores eléctricos. Estos dispositivos son similares a
los conocidos desalificadores usados en el petróleo crudo
para separar el agua arrastrada que contiene sales disuel-
10 tas. Usando un coalescedor eléctrico es posible separar
bastante sosa cáustica arrastrada que contiene las sales
de ácidos nafténicos de un hidrocarburo pre-lavado para
satisfacer los requerimientos de unidades de tratamiento
aguas abajo, y, si son aplicables, especificaciones tales
15 como la separación de agua de combustibles de aviación,
por ejemplo. Desgraciadamente, los coalescedores eléctri-
cos son equipos patentados y aumentan mucho el coste del
equipo de pretratamiento. También requieren una atención
cuidadosa que aumenta el coste de fabricación y el de ma-
20 no de obra.

Otro problema encontrado en los procedimientos
de prelavado de la técnica anterior es la eliminación de
grandes cantidades de reactivo agotado. Como se ha dicho
antes, la operación eficaz del recipiente de prelavado de
25 tipo discontinuo impide el agotamiento total de la disolu-
ción alcalina. Hay siempre una cantidad importante de so-
sa cáustica no neutralizada que queda en la reserva líqui-
da relativamente grande de disolución alcalina en el reci-
piente de prelavado. Así, cuando ya no es satisfactoria
30 la eficacia de la separación de ácido por la disolución

1 alcalina, se desecha inevitablemente un alto tanto por
ciento de álcali no neutralizado. Esto es un problema,
no sólo por el uso ineficaz de los reactivos, sino porque
el álcali libre representa un problema de eliminación.

5 Otra desventaja de un prelavado discontinuo es
que los ácidos nafténicos presentes en la fase cáustica
agotada son difíciles de recuperar. Si se intenta recu-
perar estos ácidos es necesario primero reacidificar la
sosa cáustica agotada y después separar los ácidos del
10 aceite mezclado. Por la naturaleza diluída de las corrien-
tes usadas en un prelavado aguas arriba de un proceso de
conversión de mercaptanos, usualmente no se considera con-
veniente la recuperación de ácidos nafténicos. Así pues,
se pierde una fuente de materia prima potencialmente va-
15 liosa. Los ácidos nafténicos pueden usarse como secativos
de pinturas, conservadores de madera, y en cierta propor-
ción en lubricantes de extrema presión. Los ácidos nafté-
nicos se han usado también como disolventes para caucho
vulcanizado, varias resinas y gomas, para colorantes de
20 anilinas, como agentes clarificantes para aceite mineral,
como insecticidas, y como aditivos para aceite de madera
para permitir el secado sin agrietamiento.

Por consiguiente, las refinerías siguen buscan-
do un procedimiento que proporcione una eficaz separación
25 de ácidos, sea de operación económica, y dé una utiliza-
ción casi estequiométrica de la disolución de álcali. Tam-
bién se necesita un procedimiento que sea continuo, para
evitar la necesidad de un drenaje frecuente y el manejo
de grandes volúmenes de disolución de álcali.

30 Según ello, la presente invención proporciona un

1 método de separar ácidos de hidrocarburos líquidos, que
comprende: (a) mezclar una base acuosa con el hidrocarburo;
5 (b) cargar la mezcla de la operación (a) en un lecho coalescente de un medio hidrófilo; (c) separar en dicho
lecho una fase de hidrocarburos y una fase acuosa separada; y (d) recuperar de dicho lecho, como producto del proceso,
una fase de hidrocarburos que contiene un contenido reducido de ácidos y una fase acuosa casi saturada con ácidos.

10 En una realización más limitada, la presente invención proporciona un procedimiento continuo para separar ácidos nafténicos de una corriente de queroseno, que comprende: (a) hacer pasar continuamente queroseno, y 100 a 120% de la cantidad requerida estequiométricamente para
15 neutralizar los ácidos nafténicos de dicho queroseno de una disolución acuosa de hidróxido de sodio del 1 al 3% en peso, a unos medios de mezcla; (b) hacer pasar la mezcla de la operación (a) en flujo descendente a través de un lecho fijo de medios coalescentes hidrófilos a una VEHL
20 (velocidad espacial horaria de líquido) de 0,5 a 20, y coalescer en dicho lecho una fase cáustica acuosa agotada de un queroseno; (c) retirar dicho queroseno que contiene del 0 al 10% de su contenido original de ácidos nafténicos de una parte inferior de dicho lecho, como producto
25 del procedimiento; y (d) retirar dicha fase acuosa de la parte inferior del lecho de carbón vegetal.

30 En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para recuperar ácidos nafténicos a partir de hidrocarburos líquidos, que comprende: (a) hacer pasar hidrocarburos líquidos, y suficiente base acuosa

1 para neutralizar los ácidos nafténicos, a unos medios de
mezclado; (b) hacer pasar la mezcla de la operación (a) a
un lecho de coalescencia que comprende un lecho fijo de
unos medios hidrófilos; (c) absorber sobre dichos medios
5 al menos una parte de los ácidos nafténicos neutralizados
presentes en el hidrocarburo líquido; y (d) retirar de di-
cho lecho una fase acuosa que comprende medio básico ago-
tado y una fase de hidrocarburos que comprende hidrocar-
buros empobrecidos en contenido de ácido nafténico.

10 Las corrientes de hidrocarburos que pueden tra-
tarse en el procedimiento de la presente invención son las
que contienen cualquier traza de ácido. Por ejemplo, se
encuentran usualmente ácidos nafténicos en corrientes con
puntos finales según ASTM D 86 de más de 150°C. Puede en-
15 contrarse H_2S en la mayor parte de las corrientes de pro-
ductos intermedios de refinerías. Frecuentemente hay pre-
sentes ácidos carboxílicos en materiales craqueados cata-
líticamente. El método de la presente invención puede
aplicarse con gran éxito a todos estos materiales.

20 Muchos materiales de alimentación de queroseno
que tienen que tratarse para la conversión de mercaptanos
contienen frecuentemente altos contenidos de ácidos nafté-
nicos. El contenido de ácidos nafténicos está indicado
generalmente por el índice de acidez, siendo las unidades
25 típicas los miligramos de KOH requeridos para neutralizar
un gramo de muestra. La especificación de producto para
la mayoría de los combustibles de aviación (motores a reac-
ción) establecen el índice de acidez máximo en 0,010 mg
de KOH/g. Se están encontrando hoy día materiales de ali-
30 mentación o carga que tienen índices de acidez de más de

1 0,100 mg de KOH/g. Las unidades de prelavado de tipo dis-
continuo existentes, seguidas de un coalescedor, no pue-
den separar eficazmente los ácidos nafténicos en un inter-
5 valo superior a 0,025 mg de KOH/g. La presencia de tan
gran cantidad de ácidos nafténicos en la alimentación a
una unidad de conversión de mercaptanos, causaría, si no
se elimina, dificultades de operación en la unidad de tra-
tamiento, y pérdidas de producto. El índice de acidez de
10 un queroseno u otro hidrocarburo puede determinarse por
cualquiera de varios métodos de ensayo, tal como el ASTM-
-D-3242, ASTM-D-3339, ASTM-D-974, ASTM-D-564, etc.

La base acuosa sugerida puede ser cualquier ba-
se inorgánica soluble en disolvente acuoso (o alcohólico).
Tanto el NaOH como el KOH son adecuados, prefiriéndose el
15 NaOH por su disponibilidad y bajo coste. Se requiere una
base acuosa relativamente diluída para efectuar la solu-
bilización del ácido nafténico en la fase acuosa. La so-
lubilidad de los naftenos alcalinos en la fase acuosa dis-
minuye a medida que aumenta la concentración de álcali en
20 la fase acuosa. Las solubilidades de otras sales de áci-
dos también limitan la concentración de base en la disolu-
ción que puede usarse prácticamente a temperaturas norma-
les.

Independientemente del tipo o la concentración
25 de la base usada, la presente invención permite la opera-
ción con sólo un ligero exceso de base, para prever la va-
riación de concentración de ácido del material de alimen-
tación.

La corriente de alimentación y la fase de álca-
30 li acuosa se ponen en contacto en un dispositivo de mezcla

1 do sencillo antes de entrar en el lecho de coalescencia.

5 El lecho de coalescencia está seleccionado del grupo de sustratos que no son atacados por los álcalis, tales como diversos carbones vegetales activados, hulla, lignito, esquisto, escoria, coque calcinado, etc. preferiblemente con propiedades hidrófilas. Los ejemplos de carbones vegetales adecuados incluyen los derivados de pasta de madera molida, carbón de lignito, carbón de antracita, hulla bituminosa, turba, carbón de petróleo, y carbones
10 vegetales similares. Se prefiere especialmente el carbón de antracita molido y clasificado.

El contacto del hidrocarburo con el álcali inyectado y el lecho coalescente puede tener lugar de cualquier modo adecuado. El medio de coalescencia puede mantenerse en forma de lecho fijo o móvil. También puede emplearse un contacto discontinuo. La corriente puede pasar sobre el medio de coalescencia en flujo hacia arriba, hacia abajo o en flujo radial.
15

La cantidad de medio coalescente proporcionada tiene que ajustarse para adaptarse a las propiedades de la alimentación y a las propiedades deseadas del producto. Puede ser deseable disponer lechos de coalescencia en paralelo de modo que pueda usarse uno de los lechos mientras otro se está regenerando. Puede usarse también el flujo en serie para favorecer la máxima separación de ácidos. También es posible el uso de lechos múltiples en flujo en serie con un tren en paralelo.
20
25

La cantidad de medio coalescente requerido puede especificarse en función del caudal de líquido. En general, ha de proporcionarse suficiente medio de coales-
30

1 cencia para que la velocidad espacial horaria de líquido
esté en el intervalo de 0,5 a 20. De igual modo, la geo-
metría del lecho fijo preferido de catalizador es tal que
la velocidad de líquido superficial a través del lecho se
5 elige para dar la máxima eficacia y el menor coste.

Para alcanzar los mejores resultados, la distri-
bución del tamaño de partícula del medio ha de estar en el
intervalo de 0,1 milímetros a 6,0 milímetros, mostrando
excelentes propiedades los tamaños de partícula en un in-
10 tervalo de 0,6 a 2,0 mm.

Las condiciones de temperatura y presión a la
que la base acuosa se pone en contacto con el material de
alimentación, y a que la mezcla se pone en contacto con el
medio de coalescencia, no son críticas. En general pue-
15 den usarse temperaturas ambientes que sean superiores al
punto de solidificación de la fase acuosa o al punto de
fluidez crítica de la fase de aceite. Las temperaturas
típicas de las corrientes de producto de hidrocarburos de
refinerías son de 10 a 60°C, y la presente invención fun-
20 ciona bien en estos intervalos de temperatura. El límite
inferior de temperatura está establecido usualmente por la
temperatura a la que la viscosidad del fluido se hace tan
grande que se perturba el buen contacto de la fase acuosa
y el material de alimentación de nueva aportación, y se
25 obstaculiza la posterior separación de la fase acuosa de
la fase orgánica. El límite superior de temperatura está
determinado usualmente por el grado de deshidratación que
puede tolerarse en el sistema, y el contenido de agua per-
misible de la corriente de hidrocarburo tratada. La ope-
30 ración de temperaturas de 25 a 60°C da resultados satis-

1 factorios con muchas corrientes de alimentación. Los ma-
teriales normales son muy flúidos a estas temperaturas, y
se facilita el contacto y la separación de las fases acuo-
sa y de hidrocarburos. Es posible la operación a tempera-
5 turas mucho más altas, y pueden ser deseables en el caso
de aceites muy densos o muy viscosos que haya que tratar.
Las temperaturas más altas facilitan el contacto y la ve-
locidad de reacción, pero una separación adecuada de áci-
dos, por ejemplo, puede obtenerse usualmente sin el coste
10 de calentar la corriente a alta temperatura. La presión
bajo la que trabaja el procedimiento de separación de áci-
dos de la presente invención ha de ser suficiente para --
mantener la operación en fase líquida, ya que tanto el con-
tacto como la separación de las fases orgánica y acuosa
15 tienen lugar enteramente en fase líquida. No se cree que
la presión sea una variable significativa. Por consiguien-
te, la presión será generalmente la menor requerida para
hacer circular los flúidos a través de las unidades de
tratamiento.

20 La función de la inyección de sosa cáustica es
doble. No sólo la sosa cáustica neutraliza el ácido del
material de alimentación, sino que también humedece la su-
perficie del lecho de medio coalescente. Así pues, el pro-
cedimiento de la presente invención trabaja eficazmente
25 porque los ácidos y la sosa cáustica reaccionan no sólo en
los dispositivos de mezcla aguas arriba del lecho de coales-
cencia, sino también en el lecho de coalescencia. Es por
este contacto amplio y eficaz de la sosa cáustica y el áci-
do por lo que la presente invención trabaja de modo tan
30 eficaz.

1 Existe aún una fase acuosa dispersada en la co-
rriente de hidrocarburo una vez completada la reacción de
ácido y álcali; esta fase acuosa tiene que separarse. Es-
ta es otra función del lecho de coalescencia. La fase --
5 acuosa dispersada se coalesce gradualmente en gotitas ma-
yores por el lecho, formando finalmente grandes gotas que
se separan y caen a la parte inferior del recipiente de
coalescencia, para su eliminación. Preferiblemente, un
control de nivel drena automáticamente la fase acuosa del
10 lecho de coalescencia a medida que se acumula. La venta-
ja del control automático de nivel es que hace al proceso
verdaderamente continuo, requiriendo poca o ninguna aten-
ción del operario.

15 El lecho de carbón vegetal está soportado pre-
feriblemente por una tela metálica plana que soporta el
carbón vegetal pero permite que la base acuosa agotada pa-
se a su través para separarla del lecho. Se prefieren es-
pecialmente las conocidas telas Johnson, obtenibles de la
Johnson Division de UOP Inc. Estas pantallas de tela me-
20 tálica constan de varillas en forma de cuña soldadas a un
soporte. Son muy fuertes y generalmente no se obstruyen,
y dan una superficie abierta relativamente grande para el
paso de flúido. La corriente de hidrocarburos puede lle-
varse al lecho de carbón vegetal y sacarse de él a través
25 de telas metálicas circulares del mismo tipo de construc-
ción.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

30 El dibujo muestra un diagrama de procesos sim-
plificado y esquemático de una realización de la presente
invención, en la que una disolución de álcali diluída se

1 inyecta continuamente en un material de alimentación que lleva ácidos, y la mezcla se hace pasar a través de un lecho de coalescencia.

DESCRIPCION DETALLADA

5 En la primera operación del procedimiento de la presente invención, una corriente de alimentación que lleva ácidos, en la conducción 10, se pone en contacto con una base acuosa diluída procedente de depósitos de almacenamiento (que no se muestran), cargada por la bomba dosificadora 1, que succiona por la conducción 21 y que descarga por la conducción 22. Se carga sosa cáustica en el dispositivo de mezcla 2. La mezcla de material de alimentación se carga por la conducción 11 al recipiente 3 de coalescencia. El recipiente de coalescencia 3 consta de un lecho de coalescencia 4, un distribuidor de entrada 8, una tubería colectora 5, y una tela metálica de drenaje 6.

15 El hidrocarburo tratado, sustancialmente exento de ácidos, se separa del lecho de carbón vegetal por medio de la tubería colectora 5 y la conducción de producto 12, y después se carga a otras unidades de tratamiento o de almacenamiento (que no se muestran).

20 La fase acuosa coalescida por el lecho de carbón vegetal escurre hacia abajo a través del lecho de coalescencia, saliendo a través de la tela metálica de drenaje 6, y entrando en la cubeta de drenaje 7. Unos medios de control de nivel y una mirilla de vidrio (que no se muestran) permiten la retirada continua de fase acuosa agotada por la conducción 23.

EJEMPLO I

30 Se usó una planta piloto en miniatura para ensa-

1 yar esta invención. El material de alimentación era un
queroseno con un índice de acidez extremadamente alto de
0,084 mg de KOH/g. El lecho de coalescencia constaba de
5 50 cc de carbón vegetal fabricado por la Norit Co. El car
bón vegetal era nominalmente de malla de 595 a 2000 mi-
cras, y el 90% del mismo tenía un diámetro de partícula
entre 0,6 y 2,0 mm. El carbón vegetal estaba dispuesto
en forma de lecho fijo en un pequeño recipiente de pre-
sión. El diámetro interior del recipiente era de 25 mm y
10 la altura del lecho era de 100 mm. El carbón vegetal es-
taba soportado en la parte inferior por un tapón de lana
de vidrio. La disolución de álcali añadida para neutrali-
zar los ácidos nafténicos era una disolución acuosa diluí-
da de NaOH. La concentración de sosa cáustica era de 1,5%
15 en peso. La base se añadió cerrando lentamente una jeringa
hipodérmica. Este método de añadir la sosa cáustica
era necesario porque la planta era pequeña y porque la pre-
sente invención hace un uso muy eficaz de sosa cáustica.
Se usó un mezclador ultrasónico para mezclar el queroseno
20 con la NaOH aguas arriba del lecho de coalescencia.

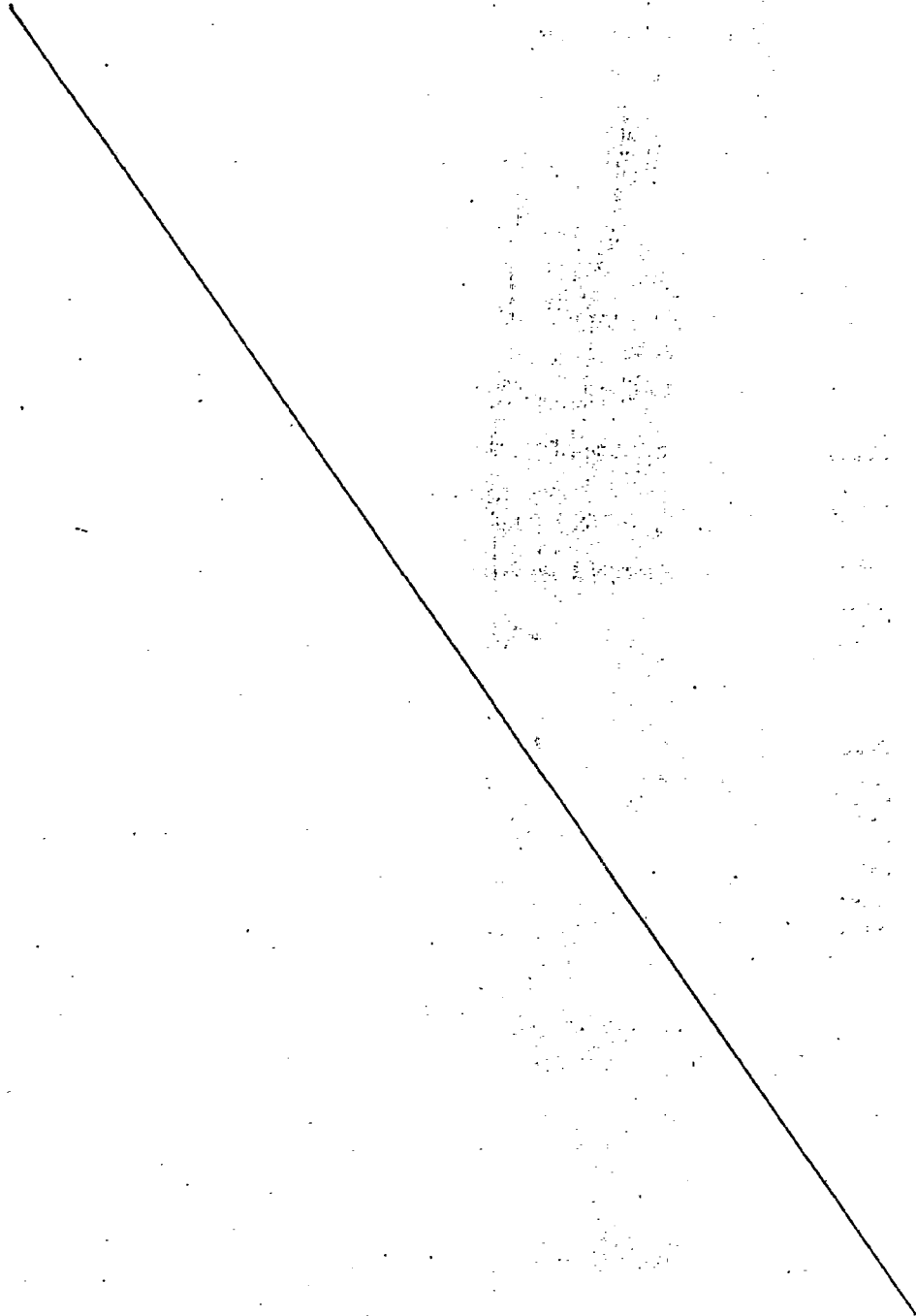
El material de alimentación se sometió a ensayo
para determinar el índice de acidez. El producto de hidro-
carburo, después del paso a través del lecho de carbón ve-
getal activado, se analizó para determinar tanto el conte-
25 nido de sodio como el índice de acidez. El material de
alimentación, después de la mezcla con sosa cáustica, pero
antes de la coalescencia, se midió para confirmar la adi-
ción calculada de NaOH. Se usaron análisis de valoración
con ácido y de espectroscopía de absorción atómica de la
30 mezcla para determinar el contenido de álcali.

1

Se hicieron ensayos a VEHL de 2,0 y de 4,0, es decir una velocidad de carga de 100 cc/h y 200 cc/h, respectivamente.

5

Los resultados experimentales se dan en la Tabla 1 siguiente.



22058

**POOR
QUALITY**

TABLA 1

<u>Horas</u>	<u>VEHL</u>	Producto:		Moles de NaOH/mol de ácido en la alimentación		
		<u>Índice de acidez</u>	<u>Na (ppm)</u>	<u>Añadido</u>	<u>Valoración</u>	<u>Espectr. abs. atómica</u>
0-8	2	0,001	0,25			
8-17	2	0,010		1,11	0,46	
17-38	2	0,011				
38-73	4	0,029	1,5	1,77	1,29	0,27
73-80	4	0,009	0,34	1,26	0,60	0,10
80-100	4	0,004	0,45	1,28	1,29	0,10
100-124	4	0,023	2,2	1,14	0,60	0,34
124-152	4	0,005	3,6	1,14	0,58	0,77
152-179	4	0,018	8,1	1,14	0,40	0,74
179-197	4	0,036	19	1,14	0,48	1,03
197-221	4	0,006	3,6	1,14	0,34	0,53
221-248	4	0,004	7,1	-	-	0,80
248-273 ^{1/2}	4	0,003	6,1	-	-	0,74

1 EJEMPLO II

Se hizo otro ensayo de esta invención en una unidad de tamaño comercial. Los materiales de carga usados eran querosenos derivados de Louisiana y de Illinois. La
5 unidad utilizó un recipiente de refinería ya existente como lecho de coalescencia. No se hizo ningún intento de diseñar el recipiente de antemano, sino que se intentó usar el equipo existente en la planta para probar esta invención en una escala ligeramente mayor.

10 No se disponía fácilmente de ningún dispositivo de mezcla para permitir el contacto íntimo del material de alimentación de queroseno con el medio alcalino. Como sustituto, una válvula se cerró parcialmente con pinzas
aguas arriba del coalescedor.

15 El medio alcalino usado era material cáustico disponible en la refinería, que tenía una concentración de 4-6º Baumé. Esta concentración era superior a la deseada, pero era la única concentración obtenible para el experimento. Los cálculos indicaron que era necesaria una
20 inyección de aproximadamente 11,4 litros de sosa cáustica por hora para neutralizar el queroseno derivado del crudo de Louisiana, mientras se requerían 5,7 litros por hora de sosa cáustica para la neutralización de los ácidos contenidos en el queroseno derivado del material de Illinois.
25 El medio de coalescencia usado era carbón vegetal Calgon SGL, de malla de 595 x 2380 micras. La inyección de sosa cáustica, usando el crudo de Louisiana, se empezó a una velocidad de 37,8 litros por hora, es decir considerablemente en exceso sobre la requerida estequiométricamente
30 para neutralizar los ácidos, fundamentalmente ácidos naf-

1 ténicos. Esta velocidad de inyección de sosa cáustica re-
dujo el índice de acidez inicial del queroseno de 0,10 mg
de KOH/g a 0,0096 mg de KOH/g. La sosa cáustica drenada
5 resultante estaba agotada sólo en un 50%. La inyección de
sosa cáustica se redujo después a alrededor de 28,8 litros
por hora, pero ésto dió como resultado una separación ina-
decuada de ácido. Por análisis se comprobó que el produc-
to de queroseno tenía un contenido inaceptablemente alto
de ácido nafténico, de 0,032 mg de KOH/100 ml. Este aná-
10 lisis podía ponerse en duda por la dificultad de obtener
una muestra representativa. Sin embargo, la sosa cáusti-
ca drenada estaba agotada en un 60%. La cantidad de sosa
cáustica que quedó retenida en el producto de queroseno
estaba comprendida entre 0,042 y 0,067 ppm de NaOH. Este
15 menor arrastre de sosa cáustica era esperado, porque se
sabe por la experiencia anterior que es más fácil separar
sosa cáustica de hidrocarburos en una unidad de tamaño co-
mercial que en una planta piloto.

EJEMPLO III

20 Se hicieron después otros ensayos en la instala-
ción de planta piloto descrita en el Ejemplo I. Estos en-
sayos se hicieron con carbón vegetal obtenido de la Darco
Company, con un tamaño nominal de malla de 595 a 2000 mi-
25 cras (el 90% de las partículas tenía un diámetro de entre
0,6 y 2,0 milímetros). El material de carga usado era --
idéntico al usado en el Ejemplo I. En el Ejemplo III, la
cantidad objetivo de sosa cáustica inyectada era de 1,2
veces la requerida teóricamente para neutralizar los áci-
dos nafténicos. El material cáustico usado era ligeramen-
30 te más concentrado que el usado en el primer experimento,

1 concretamente NaOH de 5º Baumé (equivalente a 3,2% en peso de NaOH). La temperatura del reactor era de 25,5º C y la presión del reactor era de 5,6 kg/cm² manométricos.

Los resultados del ensayo se dan en la Tabla 2.

22058

**POOR
QUALITY**

TABLA 2

Horas	VEHL	Producto: Índice de acidez	Na (ppm)	•ppm de NaOH añadida Adición	Valoración
0-12	4	0,005	-	73	18
12-23	4	0,017		73	16
23-37	4	0,010	1,2	73	22
37-45	4	0,007	1,4	(Turbidez temporal en el producto)	
45-53	4	0,005		73	32
53-64	4	0,016		(Aparece una jalea en el Separador)	
64-73	4	0,009		75	20
73-80	4	0,006		75	19
80-89	4	0,005		-	-
89-99	4	0,005		75	45
99-108	4	0,003		75	64
108-118	4	0,005		75	11
118-126	4	0,008		-	-
126-137	4	0,023		73	15

•NOTA: 62 ppm de NaOH se requieren estequiométricamente.

TABLA 2 (continuación)

Horas	VEHL	Producto: Índice de acidez	Na (ppm)	*PPM de NaOH Añadida	
				Adición	Valoración
137-150	4	0,010	2,8	73	13
150-159	4	0,007		73	19
159-166	4	0,005		71	68
166-189	4	0,006		71	11
189-196	10	0,012	2,5	69	78
196-204	10	0,011	12,9	68	39

*NOTA: 62 ppm de NaOH se requieren estequiométricamente.

1 Apareció una sustancia parecida a un gel en el
separador al cabo de 64 horas de funcionamiento, y conti-
nuó produciéndose en el resto del experimento. Se formó
un tapón temporal a las 99 horas de experimento. De vez
5 en cuando aparecía en el producto una turbidez pasajera,
pero usualmente desaparecía al cabo de varias horas. El
producto turbio al final del experimento, sin embargo, re-
quirió un período de reposo de hasta 7 días para clarifi-
carse. Se cree que la superior concentración de NaOH
10 causó la producción de la sustancia similar a un gel, lo
que indica la necesidad de ajustar cuidadosamente la con-
centración de sosa cáustica.

EJEMPLO IV

15 Se usó el mismo aparato de ensayo y el mismo ma-
terial de carga que en los Ejemplos I y III. En este Ejem-
plo el material de coalescencia usado era carbón de antra-
cita molido. El tamaño nominal de partícula del carbón
era de 0,84 a 2,0 mm.

20 Se usó una sosa cáustica ligeramente más diluí-
da en este experimento, concretamente de 3º Baumé (equi-
valente a 1,8% en peso de NaOH). El experimento se efec-
tuó a una VEHL de 4,0, y se continuó hasta que se agotó
el suministro de material de alimentación. Los resultados
experimentales se indican en la Tabla 3.

TABLA 3

Horas	VEHL	Producto		Na (ppm)	PFM NaOH Adición	Valoración
		Indice de acidez				
0-11	4	0,046	-	-	68	-
11-23	4	0,014	3,9		68	12
23-35	4	0,008	-		-	8
35-48	4	0,007	1,9		67	31
48-70	4	0,005	0,63		67	60
70-89	4	0,006	0,50		67	23
89-97	4	0,005	-		67	28
97-120	4	0,004	0,92		67	31
120-144	4	0,006	0,66		67	40
144-168	4	0,006	1,05		67	36
168-175	4	0,006	-		67	35

1 Este experimento tuvo en general más éxito en la
disminución del contenido de ácidos nafténicos del produc-
to, como indica su índice de acidez. Este experimento fue
también muy satisfactorio porque el contenido de sodio del
5 producto era significativamente más bajo que el indicado
en ejemplos anteriores, aunque el contenido de sodio del
producto de los Ejemplos I y III es satisfactorio.

La mayor parte de las mejoras obtenidas en el
Ejemplo IV se deben a las menores concentraciones de NaOH,
10 pero hay quizás un efecto sinérgico debido al uso de an-
tracita como medio de coalescencia.

El lecho de coalescencia de la presente inven-
ción, cuando se usa para la separación de ácidos nafténi-
cos, puede llegar a saturarse finalmente con sales de áci-
15 dos nafténicos. Para permitir la reactivación del lecho,
y permitir también la recuperación de las sales de ácidos
nafténicos como subproducto valioso, pueden usarse varios
procedimientos de regeneración.

Se cree que puede efectuarse una regeneración
20 razonable simplemente separando el lecho de la corriente
en circulación y haciendo pasar vapor caliente sobre el
lecho. Para lograr una regeneración más completa del le-
cho, y permitir la recuperación de las sales de ácidos --
nafténicos en forma del ácido en vez de la sal, sería po-
25 sible también reacidificar las sales in situ. Esto puede
efectuarse aislando el lecho de coalescencia de las co-
rrientes acuosa y de hidrocarburos, haciendo circular una
disolución acuosa ácida sobre el lecho, y desorbiendo los
ácidos nafténicos del carbón vegetal. Si se usa una can-
30 tidad suficiente de agua ácida, gran parte de los ácidos

1 nafténicos se desplazará en la operación de acidificación.
La desorción de ácidos nafténicos puede favorecerse por
paso de vapor caliente sobre el reactor. Los ácidos nafté-
5 nicos son volátiles con vapor de agua y este procedimien-
to debe permitir una regeneración casi completa del lecho
de coalescencia. Si el lecho de carbón vegetal no es fá-
cilmente regenerable con estas técnicas suaves, puede ser
necesario usar un tratamiento con vapor a superior tempe-
ratura, o un tratamiento con varios disolventes de hidro-
10 carburos conocidos, tales como mezclas de benceno, aceto-
na y metanol, para ayudar a separar los ácidos nafténicos
y las sales ácidas del lecho de coalescencia.

Una de las características interesantes de esta
invención es que, al mismo tiempo de hacer un trabajo ex-
15 celente de separación de ácidos en el producto de querose-
no, o para la alimentación a una unidad de conversión de
mercaptanos, también da un aumento de hasta 1000 veces de
ácidos nafténicos, permitiendo la posible recuperación de
ácidos nafténicos cuando son un subproducto deseable, y
20 simplificando la eliminación de estos compuestos cuando
no hay mercado para ellos. La mayor parte de los ácidos
nafténicos se recuperarán en la fase acuosa una vez que se
ha acumulado la cantidad de equilibrio sobre el lecho de
coalescencia.

25 La presente invención puede usarse también para
separar H_2S de corrientes de hidrocarburos. Una corriente
de hidrocarburos que contiene, por ej. 0,01% en peso de
 H_2S , puede ponerse en contacto con una corriente acuosa de
6% en peso de NaOH, y hacerse pasar hacia abajo concurren-
30 temente a través de un lecho de coalescencia. El lecho de

1 -coalescencia comprende preferiblemente un carbón vegetal
que tiene un intervalo nominal de granulación de 0,6 a 2,0
milímetros, disponible con el nombre registrado de Calgon.
5 Empleando un 30 por ciento de base en exceso, el producto
de hidrocarburo del coalescedor ha de contener menos de
0,0005% en peso de H_2S .

La eficacia de separación de ciertos ácidos está
limitada por consideraciones de equilibrio en las condi-
ciones de trabajo deseadas. La separación parcial de áci-
10 dos muy débiles, por ej. mercaptanos y fenoles, está tam-
bién expuesta a consideraciones de equilibrio, ajuste de
la concentración de base, y depende del componente ácido
específico que se está separando.

Se prefiere usar una base más concentrada para
15 la separación de H_2S que para la separación de ácidos naf-
ténicos. Esto es porque las sales de H_2S son más solubles
que las sales de ácidos nafténicos. Las concentraciones
de NaOH de 2 a 10% en peso darán buenos resultados.

20 Aplicada a la separación de ácidos nafténicos;
los datos indican que el procedimiento de la presente in-
vención es muy eficaz para reducir el índice de acidez de
un queroseno intensamente contaminado con ácido nafténico.
En general, el contenido de ácido nafténico podría reducir
se a niveles aceptables para su posterior tratamiento o
25 venta.

Puede verse que el método de la presente inven-
ción permite una utilización casi estequiométrica de la so-
30 sa cáustica. Hay también una neutralización más eficaz
del ácido por la mayor superficie específica eficaz de me-
dio básico, no sólo en los medios de mezcla y en las tube-

1 rías, sino también en el lecho de coalescencia. Hay ma-
yor flexibilidad y eficacia, que permiten una operación
con caudales de hidrocarburos muy inferiores a los norma-
les. Hay un arrastre despreciable de disolución acuosa
5 con el hidrocarburo, por la capacidad del lecho de coales-
cencia para coalescer gotitas acuosas en una fase separada
que se separará por gravedad del hidrocarburo. Se aporta
también una reducción del coste de las instalaciones de
pretratamiento.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para separar ácidos de hidrocarburos líquidos, que comprende: (a) mezclar una base acuosa con el hidrocarburo, (b) cargar la mezcla de la operación (a) en un lecho de coalescencia de unos medios hidrófilos, (c) separar en dicho lecho una fase de hidrocarburos y una fase acuosa separada, y (d) recuperar de dicho lecho, como producto del procedimiento, una fase de hidrocarburos que contiene un contenido reducido de ácidos.

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la alimentación de hidrocarburo es un queroseno que contiene ácido nafténico.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la alimentación de hidrocarburos está seleccionada del grupo de nafta y queroseno y en el que el ácido comprende H_2S .

25

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la base acuosa se añade continuamente en una cantidad suficiente para neutralizar del 100 al 200% de los ácidos presentes en el sistema.

30

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el medio de coalescencia está seleccionado del grupo de carbón de antracita, y carbón vegetal derivado de pasta de madera molida, carbón de lignito, carbón de

1 antracita, hulla bituminosa, turba y carbón de petróleo.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el medio de coalescencia es carbón de antracita.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el tamaño de partícula del medio de coalescencia está en el intervalo de 0,1 a 6,0 mm.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el tamaño de partícula es de 0,6 a 2,0 mm.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la mezcla de la operación (a) se pone en contacto con el lecho de coalescencia mientras fluye hacia abajo a su través a una VEHL, basada en el caudal de hidrócarburo líquido, de 0,5 a 20 volúmenes por volumen de medio coalescente.

15 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la base acuosa está seleccionada del grupo de disoluciones acuosas de NaOH y KOH.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que la base acuosa contiene de 0,01 a 50% en peso de álcali.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el ácido comprende ácido nafténico, y la base acuosa es NaOH a una concentración de 1 a 3% en peso.

25 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el ácido comprende H_2S y la base acuosa es NaOH a una concentración de 2 a 10% en peso.

20 14ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 4ª, 5ª, 9ª y 12ª, en donde: (a) se hace pasar continuamente dicho queroseno y 100 a 120% de la cantidad

1 estequiométrica requerida de dicha disolución acuosa de
hidróxido de sodio del 1 al 3% en peso para neutralizar
los ácidos nafténicos de dicho queroseno, a unos medios
de mezcla, (b) se hace pasar la mezcla de la operación
5 (a) en circulación hacia abajo a través de un lecho fijo
de medio de coalescencia hidrófilo, y se coalesce en dicho
lecho una fase cáustica acuosa agotada procedente de di-
cho queroseno, (c) se retira continuamente dicho queroseno
que contiene de 0 a 10% de su contenido original de
10 ácido nafténico, a partir de una porción inferior de dicho
lecho, como producto del procedimiento, y (d) se retira
continuamente dicha fase acuosa de la parte inferior del
lecho de carbón vegetal.

15 15ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 4ª, en donde los ácidos nafténicos se recuperan
de hidrocarburos líquidos que contienen dichos ácidos, que
comprenden: (a) hacer pasar hidrocarburos líquidos, y su-
ficiente base acuosa para neutralizar los ácidos nafténi-
cos, a unos medios de mezcla, (b) hacer pasar la mezcla
20 de la operación (a) a un lecho de coalescencia que compren-
de un lecho fijo de medios hidrófilos, (c) absorber sobre
dichos medios al menos una parte de los ácidos nafténicos
neutralizados presentes en los hidrocarburos líquidos, y
(d) separar de dicho lecho una fase acuosa que comprende
25 medio básico agotado y una fase de hidrocarburos que com-
prende hidrocarburos empobrecidos en contenido de ácido
nafténico.

30 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación
15ª, en el que las sales de ácido nafténico absorbidas so-
bre dicho lecho se recuperan retirando el lecho del con-

1 tacto con las corrientes circulantes de hidrocarburo y
acuosa, y tratando dicho lecho con vapor de alta tempera-
tura para volatilizar dichas sales de ácido.

5 17^a.-- Un procedimiento según la reivindicación
15^a, en el que las sales de ácido nafténico absorbidas so-
bre el lecho de carbón vegetal se recuperan retirando el
lecho del contacto con las corrientes circulantes de hi-
drocarburos y acuosa y tratando dicho lecho con un medio
ácido, acidificando así los ácidos nafténicos, y desplazan
10 do después dicho ácido nafténico de dicho lecho con un
desorbente.

18^a.-- Un procedimiento según la reivindicación
17^a, en el que el desorbente es vapor de agua a 200 a
400°C.

15 19^a.-- "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR ACIDOS DE
HIDROCARBUROS LIQUIDOS".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en el dibujo que se acompaña y con
lós fines que se han especificado.

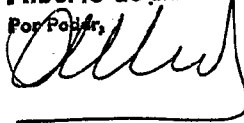
20 Esta Memoria consta de treinta y dos hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29.SET.1978

P.A.

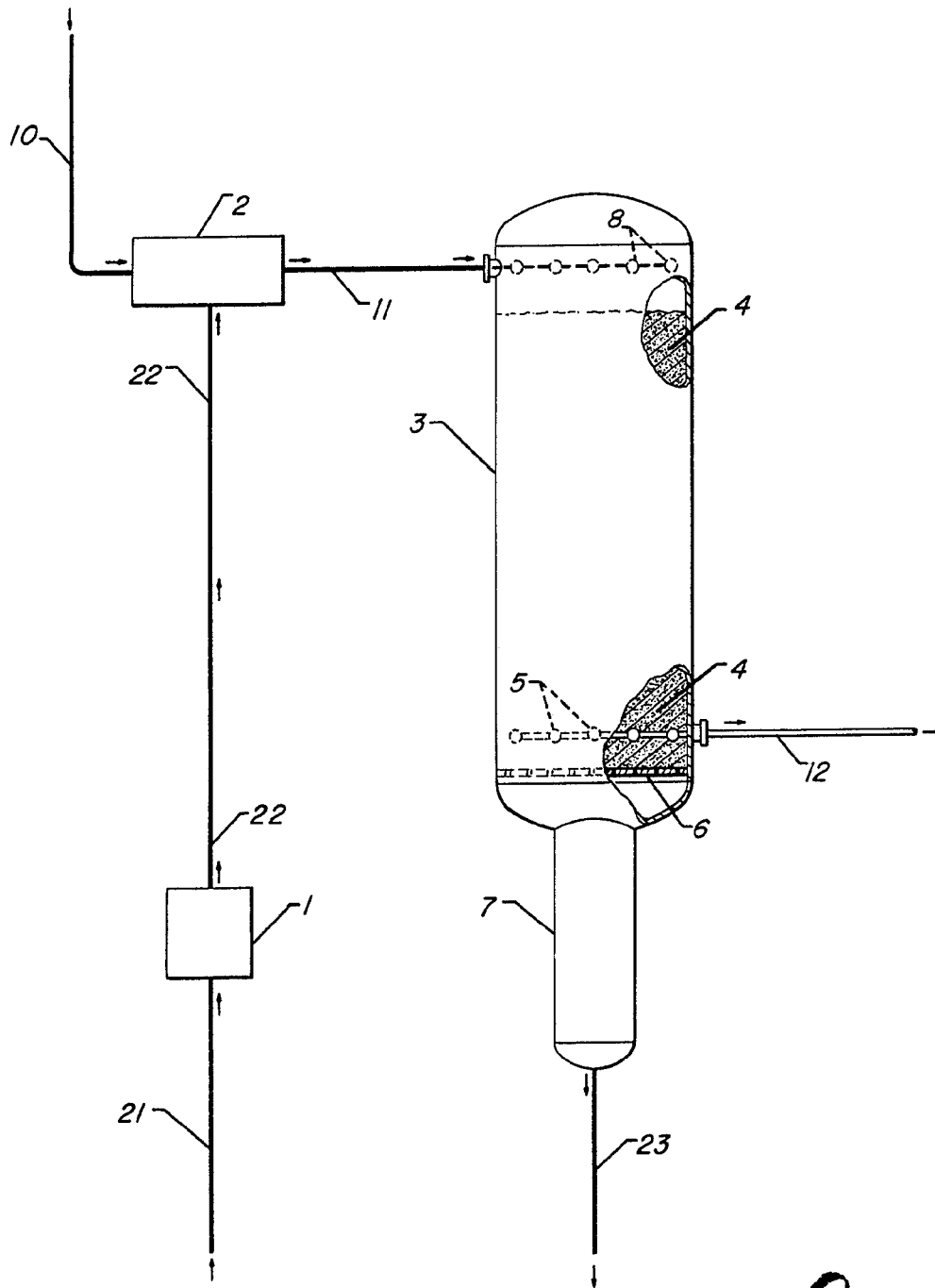
Alberto de Elzaburu

Por Poder,



JAC

68924



Alberto Elizaburu
For Poder.

