

Memoria descriptiva

Esta invención se refiere a un método mejorado de tratar un destilado agrio de petróleo. Los procedimientos para el tratamiento de destilados agrios de petróleo en los que el destilado se pone en contacto con un catalizador de ftalocianina metálica en presencia de un agente oxidante, en condiciones de reacción alcalinas, se han hecho bien conocidos y se han practicado ampliamente en la industria del refino de petróleo. Dichos procedimientos están diseñados típicamente para efectuar la oxidación de mercaptanos perjudiciales contenidos en un destilado agrio de petróleo, con la formación de disulfuros inocuos, procedimiento que se conoce comúnmente como endulzamiento.

El procedimiento de endulzamiento se ha efectuado hasta ahora en un sistema de tratamiento de líquido-líquido en el que el destilado agrio de petróleo se trata en contacto con un agente oxidante, usualmente aire, y una dispersión cáustica acuosa del catalizador de ftalocianina metálica. En este tipo de operación, los mercaptanos se convierten en disulfuros en la superficie de contacto de las fases inmiscibles de hidrocarburo y agua. Más recientemente, el procedimiento de endulzamiento se ha efectuado en una operación del tipo de lecho fijo en la que el catalizador de ftalocianina metálica se emplea adsorbido o impregnado sobre un material de soporte sólido adsorbente dispuesto en forma de lecho fijo en un recipiente de tratamiento o de contacto, haciéndose pasar el destilado agrio de petróleo en contacto con el catalizador soportado en presencia de un agente oxidante y una disolución

acuosa cáustica. En este último caso, el destilado agrío de petróleo se trata en contacto con un agente oxidante y el catalizador soportado de ftalocianina metálica, mojándose el catalizador soportado con una disolución acuosa cáustica introducida en el proceso continuamente o de modo intermitente según se requiera.

Es un objeto de esta invención presentar un método mejorado de tratar un destilado agrío de petróleo.

Así, en uno de sus aspectos generales, la presente invención realiza un nuevo método de tratar un destilado agrío de petróleo, que comprende mezclar de alrededor de 5 a alrededor de 25 ppm en peso de morfolina con dicho destilado, y después tratar el destilado en un medio alcalino en contacto con un agente oxidante y un catalizador de ftalocianina metálica.

Una de las realizaciones más específicas se refiere a un método de tratar un destilado agrío de petróleo, que comprende mezclar de alrededor de 5 a alrededor de 50 ppm en peso con dicho destilado, y después tratar el destilado en un medio ambiente alcalino en contacto con aire y un catalizador de ftalocianina de cobalto.

Otra de las realizaciones más específicas se refiere a un método de tratar un destilado agrío de petróleo, que comprende mezclar de alrededor de 5 a alrededor de 25 ppm en peso de morfolina con dicho destilado y después tratar el destilado en un medio ambiente cáustico acuoso en contacto con aire y un catalizador de ftalocianina de cobalto soportado sobre carbón vegetal activado.

Otros objetos y realizaciones de esta invención se pondrán de manifiesto en la memoria descriptiva detallada.

da siguiente.

5 Prosiguiendo con la presente invención, el destilado agrio de petróleo a tratar se mezcla primero con morfolina (tetrahidro-1,4-oxazina). Se ha encontrado ahora que la morfolina, reconocida hasta ahora como un eficaz inhibidor de corrosión, es un activador sorprendentemente eficaz, para la oxidación catalizada por ftalocianina metálica de mercaptanos contenidos en un destilado agrio de petróleo. Una concentración preferida de morfolina en el destilado ácido de petróleo está en el intervalo de 10 desde alrededor de 5 a alrededor de 50 ppm en peso. Las concentraciones superiores tienden a ser menos eficaces. La más preferida es una concentración de morfolina de desde alrededor de 5 a alrededor de 25 ppm en peso.

15 La presente invención puede ponerse en práctica utilizando el procedimiento de tratamiento de líquido-líquido descrito, o el procedimiento de tratamiento en lecho fijo descrito. En cualquiera de los casos, el procedimiento de tratamiento puede efectuarse según las condiciones de tratamiento de la técnica anterior. El procedimiento se efectúa usualmente en condiciones de temperatura ambiente, aunque se emplean adecuadamente temperaturas superiores, de hasta alrededor de 150°C. Son utilizables presiones de hasta alrededor de 70 kg/cm² o más, aunque 25 son enteramente adecuadas las presiones como la atmosférica o sustancialmente atmosféricas. Los tiempos de contacto equivalentes a una velocidad espacial horaria de líquido de desde alrededor de 1 a alrededor de 100 ó más son eficaces para conseguir una reducción deseada en el contenido de mercaptano de un destilado agrio de petróleo, 30

dependiendo el tiempo óptimo de contacto del tamaño de la zona de tratamiento, de la cantidad de catalizador contenida en ella, y del carácter del destilado que se trata.

5 Como se ha dicho hasta ahora, el procedimiento de endulzamiento implica la oxidación de mercaptanos contenidos en un destilado agrio de petróleo, con la formación de disulfuros inocuos. Esta reacción de oxidación se efectúa en un medio ambiente alcalino creado, por ejemplo, mezclando una disolución cáustica acuosa con el destilado

10 agrio de petróleo tratado en un procedimiento de tratamiento en lecho fijo, o, por ejemplo, poniendo en contacto el destilado agrio de petróleo con el catalizador de ftalocianina metálica dispersado en una disolución cáustica acuosa, cuando el destilado se trata según el procedimiento de tratamiento de líquido-líquido. Otras disoluciones alcalinas adecuadas incluyen particularmente las disoluciones acuosas de hidróxido de potasio, y también disoluciones acuosas de hidróxido de litio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. De modo similar, aunque el

15 agua es un disolvente preferido para el reactivo alcalino, pueden emplearse otros disolventes, incluyendo, por ejemplo, alcoholes, y especialmente metanol, etanol, propanol, butanol, etc., y cetonas, incluyendo acetona, metil-etil-cetona, etc. En algunos casos, el tratamiento se efectúa

20 en presencia de una disolución acuosa del reactivo alcalino y un alcohol, particularmente metanol o etanol, o solubilizantes que incluyen, por ejemplo, fenoles, cresoles, ácido butírico, etc.

Las ftalocianinas metálicas empleadas para catalizar la oxidación de mercaptanos contenidos en un desti-

30

16088

lado de petróleo agrario incluyen generalmente la ftalocianina de magnesio, ftalocianina de titanio, ftalocianina de hafnio, ftalocianina de vanadio, ftalocianina de tántalo, ftalocianina de molibdeno, ftalocianina de manganeso, ftalocianina de hierro, ftalocianina de cobalto, ftalocianina de níquel, ftalocianina de platino, ftalocianina de paladio, ftalocianina de cobre, ftalocianina de plata, ftalocianina de zinc, ftalocianina de estaño, y similares. Se prefieren particularmente la ftalocianina de cobalto y la ftalocianina de vanadio. Lo más frecuente es emplear la ftalocianina metálica en forma de derivado de la misma, los derivados sulfonados disponibles en el comercio, por ejemplo monosulfonato de ftalocianina de cobalto, disulfonato de ftalocianina de cobalto, o mezclas de las mismas, que son preferidas particularmente. Los derivados sulfonados pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar ftalocianina de cobalto, vanadio u otra ftalocianina de metal con ácido sulfúrico fumante. Aunque se prefieren los derivados sulfonados, se entiende que pueden emplearse otros derivados, particularmente los derivados carboxilados. Los derivados carboxilados se preparan fácilmente por acción de ácido tricloroacético sobre la ftalocianina metálica.

Para uso en la operación de tratamiento en lecho fijo, la ftalocianina metálica se adsorbe o impregna fácilmente sobre un material de soporte o vehículo adsorbente sólidos, que incluye cualquier material adsorbente sólido bien conocido de los que se utilizan en general como soporte de catalizador. Los materiales adsorbentes preferidos incluyen los diversos carbones vegetales producidos

por la destilación destructiva de la madera, turba, ligni-
to, cáscaras de nueces, huesos, y otros materiales carbo-
nosos, y preferiblemente los carbones vegetales que han
sido tratados por calor, o tratados químicamente, o de am-
5 bos modos, para formar una estructura en partículas alta-
mente porosa de mayor capacidad adsorbente, y definidos
en general como carbón vegetal activado. Dichos materiales
adsorbentes incluyen además las arcillas y los silicatos
naturales, por ejemplo la tierra de diatomeas, la tierra
10 de batán, el kieselguhr, la arcilla atapulgita, el felds-
pato, la montmorillonita, haloisita, el caolín, y similares
y también los óxidos inorgánicos refractarios naturales o
preparados sintéticamente, tales como la alúmina, sílice,
el óxido de zirconio, el óxido de torio el óxido de boro,
15 etc., o combinaciones de los mismos tales como sílice-alú-
mina, sílice-óxido de zirconio, alúmina-óxido de zirconio,
etc. Cualquier material adsorbente sólido particular se
selecciona con respecto a su estabilidad en las condicio-
nes del uso pretendido. Por ejemplo, en el tratamiento de
20 un destilado ácido de petróleo como el descrito hasta aho-
ra, el material de soporte adsorbente sólido ha de ser in-
soluble en la disolución cáustica acuosa que se describe
más adelante, e inerte de cualquier modo frente a la mis-
ma, así como frente al destilado de petróleo; en las con-
25 diciones existentes en la zona de tratamiento. En este
último caso, se prefiere el carbón vegetal, y particular-
mente carbón vegetal activado, por su capacidad para la
ftalocianina de metal, y por su estabilidad en las condi-
ciones de tratamiento.

30

La gasolina que contiene mercaptano, incluyendo

16088

la gasolina natural, la directa y la craqueada, es el destilado agrio de petróleo más frecuentemente tratado.

Otros destilados agrios de petróleo que pueden tratarse por el método de esta invención incluyen las fracciones de petróleo gaseosas en condiciones normales, así como la nafta, el queroseno, combustible de aviación, fueloil, aceite lubricante, y similares.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración de la mejora derivada de la práctica de la presente invención. Los ejemplos no han de considerarse como limitación indebida del campo, amplio en general, de la invención, tal como se define en las reivindicaciones anexas.

EJEMPLO I

Un isooctano que contenía mercaptanos se trató en un medio ambiente alcalino en contacto con aire y un catalizador de ftalocianina. El activador de morfolina de esta invención no se empleó. Así, pues, porciones de 100 ml de isooctano que contenía 1000 ppm en peso de azufre de terc-dodecil-mercaptano se colocaron en cuatro matraces Erlenmeyer de 500 ml junto con 5 ml de disolución cáustica de 10° Bé y 13,3 cc de monosulfonato de ftalocianina de cobalto soportado sobre carbón vegetal activado. El catalizador soportado comprendía carbón vegetal de malla de 1,68 x 0,59 mm que contenía 150 mg de ftalocianina de cobalto por 100 cc. Los matraces se taparon y se agitaron mecánicamente durante 120 minutos en condiciones de temperatura ambiente. Periódicamente se extrajeron muestras y se analizaron para determinar el

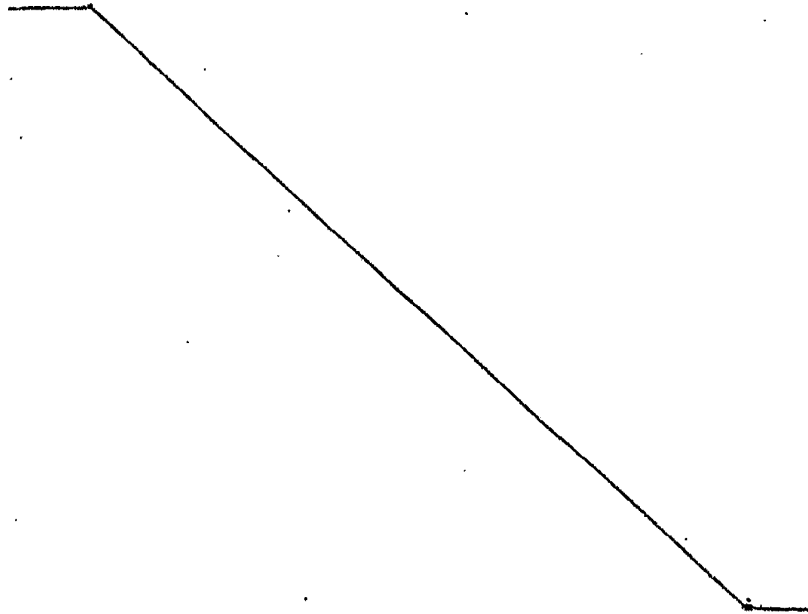
contenido de azufre de mercaptano. Los datos analíticos se exponen en la Tabla I que sigue, juntamente con datos de los ejemplos posteriores con morfolina.

5

EJEMPLO II

El ensayo de agitación se repitió sustancialmente como se ha descrito, salvo en que se mezcló primero morfolina con el isooctano que contenía mercaptano. El primer ensayo de agitación repetido incluía 5 ppm en peso de morfolina mezclada con el isooctano que contenía mercaptano. Cada ensayo de agitación siguiente incluía 25, 50, 100 y 500 ppm en peso de morfolina, respectivamente. Los datos analíticos de cada ensayo se dan en la Tabla I que sigue para una más fácil comparación con los datos del Ejemplo I.

15

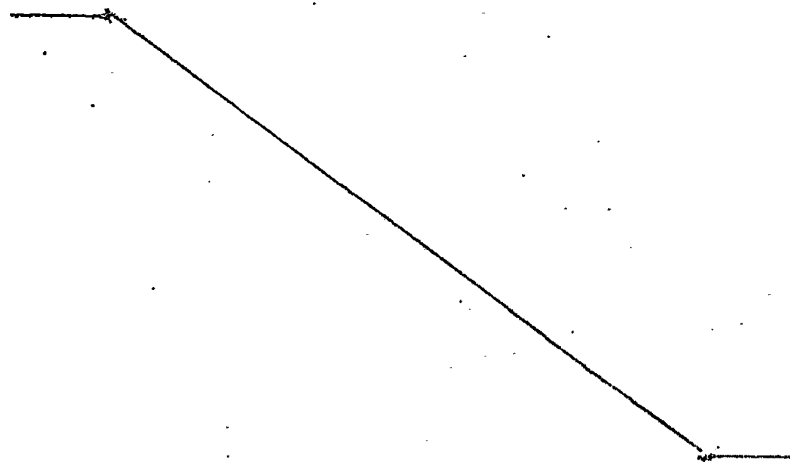


16088

TABLA I

Morfolina ppm en peso	Tiempo de agitación, min				
	0	30	60	90	120
	Azufre de mercaptano, ppm en peso				
0	1000	175	57	27	22
5	1000	60	38	19	9
25	1000	110	36	17	10
50	1000	210	31	19	14
100	1000	167	108	114	55
500	1000	257	117	99	109

Los datos analíticos expresados arriba demuestran claramente la mejora en la conversión de azufre de mercaptano resultante de la práctica de esta invención. En particular, se pone de manifiesto la criticidad de la concentración de morfolina.



REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un método de tratar un destilado agrio de petróleo, que comprende mezclar de alrededor de 5 a alrededor de 50 ppm en peso de morfolina con dicho destilado, y después tratar el destilado en un medio ambiente alcalino en contacto con un agente oxidante y un catalizador de ftalocianina metálica.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador es un catalizador de ftalocianina metálica soportado.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dicho catalizador es un catalizador de ftalocianina de metal soportada sobre carbón vegetal activado.

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha ftalocianina de metal es una ftalocianina de vanadio.

5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha ftalocianina metálica es ftalocianina de cobalto.

6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha ftalocianina de metal es un derivado sulfonado de ftalocianina de cobalto.

7ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha ftalocianina de metal es disulfonato de ftalocianina de cobalto.

5 8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador es un disulfonato de ftalocianina de cobalto soportado sobre carbón vegetal, que comprende de alrededor de 0,1 a alrededor de 10% en peso de disulfonato de ftalocianina de cobalto.

9ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que dicho destilado se mezcla con de alrededor de 5 a alrededor de 25 ppm en peso de norfolina.

10 10ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que dicho medio ambiente alcalino se proporciona por medio de una disolución cáustica acuosa.

11ª.- Un método de tratar un destilado agrio de petróleo.

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

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

Madrid, 22.AGO.1978

P. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder,

