



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑩ A1
	⑫	FECHA DE PRESENTACION	
		476.663	
		9-1-1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria a junta.

**PATENTE DE INVENCION**

⑥⑥ PRIORIDADES:	⑥② FECHA	⑥③ PAIS
⑥① NUMERO		
868.599	11-1-1978	EE.UU.

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

⑤④ TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN DESTILADO DE PETROLEO AGRICO QUE CONTIENE MERCAPTANOS"

⑦① SOLICITANTE (S)
UOP INC. (Case 1830)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, EE.UU.

⑦② INVENTOR (ES)
Robert Roy Frame

⑦③ TITULAR (ES)

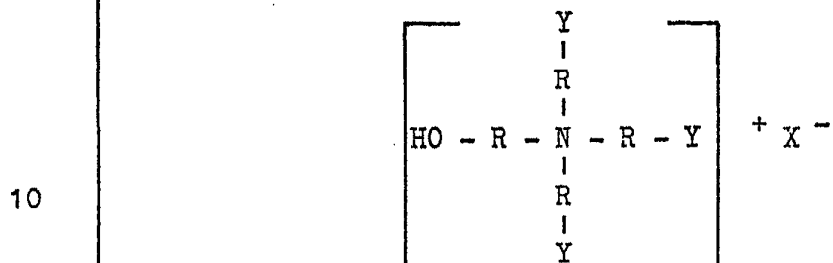
⑦④ REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.829)

1 Los procedimientos para tratar destilados de petró-  
leo agrios (sulfurosos) en los que el destilado se pasa en  
contacto con un catalizador de ftalocianina metálica sopor-  
tado, en presencia de un agente oxidante y un reactivo alcali-  
5 no, han llegado a ser bien conocidos y ampliamente lleva-  
dos a la práctica en la industria de refino de petróleo.  
Uno de tales procedimientos está descrito en la patente de  
los EE.UU. nº 2.988.500. El procedimiento está típicamente  
destinado a efectuar la oxidación de los molestos mercapta-  
10 nos contenidos en un destilado de petróleo agrio, con forma-  
ción de disulfuros inocuos, procedimiento comúnmente denomi-  
nado endulzamiento. Lo más frecuente es que el agente oxi-  
dante sea aire mezclado con el destilado de petróleo agrio  
a tratar, y lo más frecuente es que el reactivo alcalino  
15 sea una solución acuosa cáustica cargada continuamente al  
procedimiento, o intermitentemente, según se requiera. La  
gasolina, incluyendo la gasolina natural, de destilación di-  
recta, y craqueada, es el destilado de petróleo más frecuen-  
temente tratado. Entre otros destilados de petróleo sulfuro-  
20 sos sometidos a tratamiento se incluyen las fracciones de  
petróleo normalmente gaseosas que contienen mercaptano, así  
como las fracciones de petróleo, que hierven más alto, de  
nafta, queroseno, combustible de aviación y aceite lubrican-  
te.

25 Un objeto de la presente invención es presentar un  
procedimiento nuevo para tratar un destilado de petróleo  
agrio, y efectuar una oxidación mejorada de los mercaptanos  
contenidos en él.

30 En uno de sus aspectos amplios, la presente inven-  
ción abarca un procedimiento que comprende pasar un destila-  
26019

1 do de petróleo agrio, que contiene mercaptano, en mezcla  
 con un agente oxidante, a través de un lecho fijo de un ca-  
 talizador de ftalocianina metálica soportado, en presencia  
 de un haluro de alcanolamina entremezclado con un hidróxido  
 5 de metal alcalino, teniendo dicho haluro de alcanolamina la  
 fórmula estructural:



donde R es un radical alcohileno que contiene hasta aproxi-  
 madamente 3 átomos de carbono, Y es un radical hidroxilo o  
 hidrógeno, y X es cloruro, fluoruro, bromuro o yoduro.

15 Una de las realizaciones más específicas se refie-  
 re a un procedimiento que comprende pasar dicho destilado  
 de petróleo agrio en mezcla con aire, a través de un lecho  
 fijo de un catalizador de ftalocianina de cobalto soportado  
 en carbón orgánico, en presencia de un cloruro de etanol-  
 20 trialcohilamonio entremezclado con una solución acuosa de  
 hidróxido sódico.

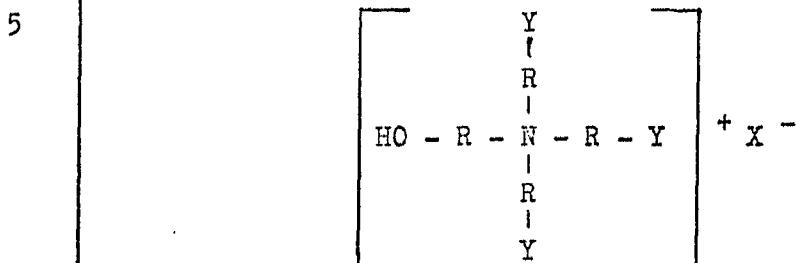
Una realización aún más específica se refiere a un  
 procedimiento para tratar un destilado de petróleo agrio  
 que contiene mercaptano, que comprende pasar dicho destila-  
 25 do en mezcla con aire, a través de un lecho fijo de catali-  
 zador de monosulfonato de ftalocianina de cobalto soportado  
 en carbón orgánico, a una velocidad espacial horaria de lí-  
 quido de 0,1 a 10, en presencia de cloruro de etanoltrime-  
 tilamonio entremezclado con una solución acuosa de hidróxi-  
 do sódico, empleándose dicho cloruro de etanoltrimetilamonio

1 en proporción molar de 0,1:1 a 1:1 con dicho hidróxido sódico.

5 En el procedimiento de endulzar un destilado de petróleo agrío, ha sido práctica hasta ahora oxidar los mercaptanos contenidos en él, en presencia de un reactivo alcalino. El catalizador de ftalocianina metálica soportado, típicamente, está saturado inicialmente de reactivo alcalino, y luego se pasa reactivo alcalino en contacto con el lecho de catalizador, continua o intermitentemente, según se requiera, mezclado con el destilado de petróleo agrío. Se puede emplear cualquier reactivo alcalino adecuado. Lo más frecuente es emplear un hidróxido de metal alcalino en solución acuosa, por ejemplo hidróxido sódico en solución acuosa. La solución puede comprender además un solubilizador para promover la solubilidad del mercaptano, por ejemplo alcohol, y especialmente metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, y también fenoles o cresoles. Un reactivo alcalino particularmente preferido es una solución cáustica que comprende de 2 a 30% en peso de hidróxido sódico. El solubilizador, cuando se emplea, es preferiblemente metanol, y la solución alcalina puede comprender adecuadamente de 2 a 100% en vol. del mismo. Aunque el hidróxido sódico e hidróxido potásico constituyen los reactivos alcalinos preferidos, también se emplean adecuadamente otros, incluyendo hidróxido de litio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio.

25 Según la presente invención, un haluro de alcanolamina se entremezcla con el reactivo alcalino antes mencionado para proporcionar una oxidación y conversión mejoradas de mercaptanos a disulfuros. El haluro de alcanolamina, preferiblemente un cloruro de alcanolamina, se emplea adecuada

1 mente en proporción molar de 0,1:1 a 1:1 con el hidróxido  
de metal alcalino u otro reactivo alcalino. Los haluros de  
alcanolamina aquí contemplados, están representados por la  
fórmula general:



10 donde R es un radical alcoholileno que contiene hasta aproxima-  
damente 3 átomos de carbono, Y es un radical hidroxilo o  
hidrógeno, y X es cloruro, bromuro, fluoruro o yoduro. Así,  
entre los haluros de alcanolamina adecuados se incluyen los  
haluros de alcanoltrialcoholilamonio, particularmente haluros  
15 de etanoltrialcoholilamonio como el cloruro de etanoltrimetil-  
amonio, cloruro de etanoltrietilamonio y cloruro de etanol-  
tripropilamonio, pero también cloruro de metanoltrimetil-  
amonio, cloruro de metanoltrietilamonio, cloruro de metanol  
tripropilamonio, cloruro de propanoltrimetilamonio, cloruro  
20 de propanoltrietilamonio y cloruro de propanoltripropilamo-  
nio. Entre otros haluros de alcanolamina adecuados se inclu-  
yen el cloruro de dimetanoldimetilamonio, cloruro de dimeta-  
noldietilamonio, cloruro de dimetanoldipropilamonio, cloru-  
ro de trimetanolmetilamonio, cloruro de trimetanoletilamo-  
25 nio, cloruro de trimetanolpropilamonio, cloruro de dietanol  
dimetilamonio, cloruro de dietanoldietilamonio, cloruro de  
dietanoldipropilamonio, cloruro de trietanolmetilamonio, clo-  
ruro de trietanolpropilamonio y cloruro de tetraetanolamo-  
nio. El cloruro de etanoltrimetilamonio (cloruro de colina)  
30 es un haluro de alcanolamina preferido.

1                   Entre las ftalocianinas metálicas empleadas para  
catalizar la oxidación de mercaptanos contenidos en los des-  
tilados de petróleo agrios se incluyen generalmente la fta-  
locianina de magnesio, ftalocianina de titanio, ftalociani-  
5                   na de hafnio, ftalocianina de vanadio, ftalocianina de tán-  
talo, ftalocianina de molibdeno, ftalocianina de manganeso,  
ftalocianina de hierro, ftalocianina de cobalto, ftalocianina  
de níquel, ftalocianina de platino, ftalocianina de pala-  
dio, ftalocianina de cobre, ftalocianina de plata, ftalocia-  
10                   nina de zinc y ftalocianina de estaño. Se prefieren particu-  
larmente la ftalocianina de cobalto y ftalocianina de vana-  
dio. Lo más frecuente es emplear la ftalocianina metálica  
como derivado de la misma, siendo particularmente preferi-  
dos los derivados sulfonados de que se dispone en el comer-  
15                   cio, por ejemplo monosulfonato de ftalocianina de cobalto,  
disulfonato de ftalocianina de cobalto, o una mezcla de  
ellos. Los derivados sulfonados se pueden preparar, por  
ejemplo, haciendo reaccionar ftalocianina de cobalto, vana-  
dio u otro metal con ácido sulfúrico fumante. Aunque se pre-  
20                   fieren los derivados sulfonados, se entiende que se pueden  
emplear otros derivados, particularmente los derivados car-  
boxilados. Los derivados carboxilados se preparan fácilmen-  
te por acción de ácido tricloroacético sobre la ftalociani-  
na metálica.

25                   Para uso en la operación de tratamiento en lecho  
fijo, el catalizador de ftalocianina metálica se puede adsor-  
ber o aplicar como impregnación sobre un soporte adsorbente  
sólido, de cualquier manera usual o conveniente por otra ra-  
zón. En general, el material de soporte o vehículo, en for-  
30                   ma de esferas, píldoras, gránulos, granos u otras partícu-

1 las de forma y tamaño uniformes o irregulares, se sumerge,  
empapa, suspende o introduce de otra forma en una solución  
y/o dispersión acuosa o alcohólica del catalizador de ftalo-  
cianina metálica, o la solución y/o dispersión acuosa o al-  
5 cohólica se puede pulverizar, verter o poner en contacto de  
otra manera con el soporte adsorbente. En cualquier caso,  
la solución y/o dispersión acuosa se separa, y la composi-  
ción resultante se deja secar bajo condiciones de temperatu-  
ra ambiente, o se seca a temperatura elevada en un horno o  
10 en un flujo de gases calientes, o de cualquier otra manera  
adecuada.

Por lo general es preferible adsorber sobre el ma-  
terial adsorbente de soporte o vehículo el máximo de ftalo-  
cianina metálica que forme una composición catalítica esta-  
15 ble, generalmente hasta 25% en peso, aunque una cantidad me-  
nor, comprendida entre 0,1 y 10% en peso, proporciona una  
composición catalítica adecuadamente activa. Un método ade-  
cuado y conveniente comprende disponer previamente el mate-  
rial sólido de soporte o vehículo en la zona o cámara de  
20 tratamiento de destilado, como lecho fijo, y pasar la solu-  
ción y/o dispersión de ftalocianina metálica a través del  
lecho, para formar la composición catalítica in situ. Este  
método permite recircular la solución y/o dispersión una o  
más veces, para conseguir una concentración deseada de la  
25 ftalocianina metálica sobre el soporte adsorbente. En aún  
otro método, el soporte adsorbente se puede disponer previa-  
mente en dicha cámara de tratamiento, y se puede llenar lue-  
go la cámara con la solución y/o dispersión de ftalocianina  
metálica, para empapar el soporte durante un período prede-  
30 terminado, formando así la composición catalítica in situ.

1 El catalizador de ftalocianina metálica se puede  
adsorber o aplicar como impregnación sobre cualquiera de  
los materiales adsorbentes sólidos bien conocidos, general-  
mente utilizados como soporte de catalizador. Entre los ma-  
5 teriales adsorbentes preferidos se incluyen los diversos  
carbonos orgánicos producidos por destilación destructiva  
de la madera, turba, lignito, cáscaras de nuez, huesos y  
otras materias carbonosas, y preferiblemente los carbonos  
orgánicos tales que han sido tratados térmicamente o trata-  
10 dos químicamente, o ambas cosas, para formar una estructura  
de partícula muy porosa con capacidad adsorbente aumentada,  
y definidos generalmente como carbono o carbón orgánico ac-  
tivados. Entre dichos materiales adsorbentes se incluyen  
también las arcillas y silicatos presentes en la naturale-  
15 za, por ejemplo tierra de diatomeas, tierra de batán, kie-  
selguhr, arcilla attapulgita, feldespato, montmorillonita,  
halloysita y caolín, y también los óxidos inorgánicos re-  
fractarios presentes en la naturaleza o preparados sintéti-  
camente, tales como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxi-  
20 do de torio y óxido de boro, o combinaciones de ellos como  
sílice-alúmina, sílice-óxido de zirconio y alúmina-óxido de  
zirconio. Cualquier material adsorbente sólido concreto se  
elige en relación con su capacidad bajo las condiciones de  
uso a que se destine. Por ejemplo, en el tratamiento de un  
25 destilado de petróleo agrio antes descrito, el material de  
vehículo adsorbente sólido debe ser insoluble en, e inerte  
en los demás sentidos para el destilado de petróleo bajo las  
condiciones de reacción alcalinas existentes en la zona de  
tratamiento. En el último caso, el carbón orgánico, y parti-  
30 cularmente el carbón orgánico activado, se prefiere por su

1 capacidad para la ftalocianina metálica, y por su estabili-  
dad bajo las condiciones de tratamiento.

5 El procedimiento de la presente invención se puede  
efectuar según condiciones de tratamiento de la técnica an-  
terior. El procedimiento se efectúa usualmente bajo condi-  
ciones de temperatura ambiente, aunque se emplean adecuada-  
mente temperaturas mayores, hasta aproximadamente 105°C. Se  
10 puede trabajar con presiones de hasta 69 atmósferas, aunque  
son enteramente adecuadas las presiones atmosféricas o sus-  
tancialmente atmosféricas. Los tiempos de contacto equiva-  
lentes a una velocidad espacial horaria de líquido de 0,1 a  
10 son eficaces para conseguir una reducción deseada del  
contenido de mercaptano en un destilado de petróleo agrío,  
dependiendo el tiempo de contacto óptimo del tamaño de la  
15 zona de tratamiento, cantidad de catalizador contenido en  
ella, y carácter del destilado que se esté tratando.

Como se ha indicado antes, el endulzamiento del  
destilado de petróleo sulfuroso se efectúa oxidando el con-  
tenido de mercaptano del mismo a disulfuros. Por tanto, el  
20 procedimiento se efectúa en presencia de un agente oxidan-  
te, preferiblemente aire, aunque se puede emplear oxígeno u  
otro gas que contenga oxígeno. El destilado de petróleo  
agrio se puede pasar ascendente o descendentemente a través  
del lecho de catalizador. El destilado de petróleo agrío  
25 puede contener suficiente aire arrastrado, pero generalmen-  
te se mezcla aire añadido con el destilado, y se carga a la  
zona de tratamiento en corriente paralela con él. El algu-  
nos casos puede ser ventajoso cargar el aire separadamente  
a la zona de tratamiento, y en contracorriente con el desti-  
lado cargado separadamente a la misma.

1                    Los destilados de petróleo agrios varían ampliamente en composición, dependiendo de la fuente del petróleo del que se derivó el destilado, del intervalo de ebullición del destilado, y posiblemente del método de tratamiento del  
5                    petróleo para producir el destilado. El procedimiento de la presente invención está particularmente adaptado para el tratamiento de destilados de petróleo que hierven a más de aproximadamente 135°C, por ejemplo queroseno, combustible de aviación, fueloil y nafta. Estos destilados que hierven  
10                    más alto contienen generalmente los mercaptanos más difícilmente oxidables, por ejemplo los tioles de cadena ramificada y aromáticos con mucho impedimento estérico, especialmente los mercaptanos terciarios y polifuncionales de mayor peso molecular.

15                    Los siguientes ejemplos se presentan como ilustración de una realización preferida de la invención, y no están destinados a ser limitación indebida de un alcance en general amplio de la invención, según se expone en las reivindicaciones adjuntas.

20                    EJEMPLO I

                    El destilado de petróleo agrío tratado en este y subsiguientes ejemplos es una fracción de queroseno que hierve en el intervalo de 178 a 234°C a 742 mm de Hg. El queroseno tenía una densidad relativa de 0,8081, y contenía  
25                    448 ppm de azufre de mercaptano. En este ejemplo, el queroseno se cargó descendentemente a través de 100 cc de un catalizador de monosulfonato de ftalocianina de cobalto soportado en carbón orgánico, dispuesto como lecho fijo en un reactor tubular vertical. El lecho de catalizador consistía  
30                    en 1% en peso de monosulfonato de ftalocianina de cobalto

1 adsorbido en partículas de carbón orgánico activado de 2 a  
0,595 mm. El queroseno se cargó a una velocidad espacial ho-  
raria de líquido de 0,5, bajo 4 atmósferas de aire, sufi-  
ciente para proporcionar aproximadamente el doble de la can-  
5 tidad estequiométrica de oxígeno requerida para oxidar los  
mercaptanos contenidos en el queroseno. El lecho de catali-  
zador se humedeció inicialmente con 10 cc de una solución  
acuosa de hidróxido sódico al 8%, siendo cargados subse-  
guientemente 10 cc de dicha solución al lecho de cataliza-  
10 dor a intervalos de 12 horas, mezclados con el queroseno  
cargado al mismo. El queroseno tratado se analizó periódica-  
mente para determinar el azufre de mercaptano. Los resulta-  
dos se exponen a continuación en la tabla I, bajo la expe-  
riencia n° 1.

15 EJEMPLO II

En este ejemplo, la fracción descrita de queroseno  
que contiene mercaptano se trató sustancialmente como se  
muestra en el ejemplo I, excepto en que se entremezcló con  
la solución acuosa de hidróxido sódico el cloruro de etanol-  
20 trimetilamonio suficiente para proporcionar una solución  
0,1 molar de cloruro de etanoltrimetilamonio. El queroseno  
tratado se analizó periódicamente para determinar el azufre  
de mercaptano. Los resultados analíticos se exponen en la  
siguiente tabla I, bajo la experiencia n° 2.

25 EJEMPLO III

La fracción descrita de queroseno que contiene mer-  
captano se trató de nuevo sustancialmente como se ha mostra-  
do en los ejemplos anteriores, excepto en que en este caso  
se entremezcló con el hidróxido sódico acuoso el cloruro de  
etanoltrimetilamonio suficiente para proporcionar una solu-  
30 ción 1,1 molar de cloruro de etanoltrimetilamonio. El quero

1 - seno tratado se analizó periódicamente, de nuevo, para determinar el azufre de mercaptano, y los resultados se tabulan a continuación en la tabla I, bajo la experiencia n° 3.

TABLA I

5

<u>En funcionamiento, hr</u>	<u>Azufre de mercaptano, ppm</u>		
	<u>Experiencia n° 1</u>	<u>Experiencia n° 2</u>	<u>Experiencia n° 3</u>
0	448	448	448
20	13	8	7
40	13	8	8
60	12	8	7
80	12	8	6
100	12	8	6

10

15

20

25

1

REIVINDICACIONES

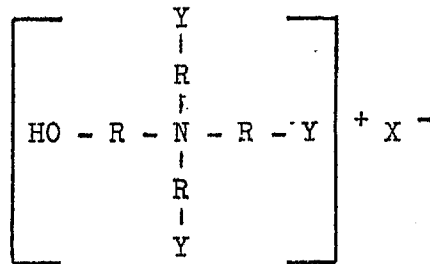
5

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.- Procedimiento para tratar un destilado de petróleo agrio que contiene mercaptanos, que comprende pasar dicho destilado en mezcla con un agente oxidante, a través de un lecho fijo de un catalizador de ftalocianina metálica soportado, en presencia de un haluro de alcanolamina entremezclado con un reactivo alcalino, teniendo dicho haluro de alcanolamina la fórmula estructural:

15



20

donde R es un radical alcohileno que contiene hasta aproximadamente 3 átomos de carbono, Y es un radical hidroxilo o hidrógeno, y X es cloruro, bromuro, fluoruro o yoduro.

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho haluro de alcanolamina es un cloruro de alcanolamina.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho haluro de alcanolamina es un cloruro de alcanoltrialcoholamonio.

30  
26019

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde dicho haluro de alcanolamina es un cloruro de etanoltri-

1 alcoholamonio.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, don-  
de dicho haluro de alcanolamina es cloruro de etanoltrime-  
tilamonio.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, donde dicho haluro de alcanolamina se  
emplea con dicho reactivo alcalino en proporción molar de  
0,1: a 1:1.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, donde dicho reactivo alcalino es un hi-  
dróxido de metal alcalino, en solución acuosa de 2% en peso  
a 30% en peso.

15 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, donde dicho reactivo alcalino es hidró-  
xido sódico en solución acuosa de 2% en peso a 30% en peso.

9<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, donde dicho destilado de petróleo agrío  
se pasa a través de dicho lecho de catalizador a una veloci-  
dad espacial horaria de líquido de 0,1 a 10.

20 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, donde dicho catalizador comprende de  
aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de ftalo-  
cianina metálica.

25 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, donde dicho catalizador es una ftalo-  
cianina de cobalto soportada en carbón orgánico.

30 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1<sup>a</sup> a 11<sup>a</sup>, donde dicho catalizador es un derivado  
sulfonado de ftalocianina de cobalto soportado en carbón or-  
gánico.

1

13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1ª a 12ª, donde dicho catalizador es un monosul-  
fonato de ftalocianina de cobalto soportado en carbón orgá-  
nico.

5

14ª.- Un procedimiento para tratar un destilado de  
petróleo agrio que contiene mercaptanos.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antece-  
de y para los fines que se han especificado.

10

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 16.FEB.1979

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder



15

20

25

26019

F C M