

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO	10 A2
	21 482700	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	23-7-79	

1er. CERTIFICADO DE ADICION

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

30 PRIORIDADES:	99 FECHA	98 PAIS
31 NUMERO		
927.317	24-7-78	EE.UU.
927.318	24-7-78	" "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C10G 27/06	Nº 477.956

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 477.956, presentada el 22 de Febrero de 1.979 por: "Un procedimiento para tratar un destilado de petróleo agrio que contiene mercaptanos"

71 SOLICITANTE (S)	(Case 1846)
UOP INC.	

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

72 INVENTOR (ES)
ROBERT ROY FRAME

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 72.259)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

5

10                    Esta invención se refiere a una composición ca-  
talítica especialmente adaptada a la conversión de mercap-  
tanos difícilmente oxidables contenidos en destilados de  
petróleo "agrios". Han llegado a ser bien conocidos y am-  
pliamente practicados en la industria del refinado del pe-  
15                    tróleo procedimientos para el tratamiento de destilados  
de petróleo agrios en los que el destilado se trata en con-  
tacto con un catalizador de oxidación en presencia de un  
agente oxidante en condiciones de reacción alcalinas. Di-  
chos procedimientos están destinados típicamente a efec-  
20                    tuar la oxidación de mercaptanos de olor desagradable con-  
tenidos en destilados de petróleo agrios con la formación  
de disulfuros inócuos, procedimiento al que se denomina  
comúnmente "endulzamiento". Dependiendo de la fuente del  
petróleo del que deriva el destilado agrio, el intervalo  
25                    de ebullición del propio destilado, y posiblemente el mé-

25069

todo de tratamiento del petróleo para producir el destilado, los destilados varían ampliamente en lo que respecta a concentración, peso molecular y complejidad de los mercaptanos contenidos en ellos, y, por consiguiente, variará el procedimiento de endulzamiento.

5

Uno de tales procedimientos se refiere a destilados de petróleo que contienen olefinas. Cuando se necesita mantener almacenados dichos destilados durante algún periodo de tiempo, contienen ventajosamente un inhibidor de oxidación para evitar la formación de sustancias gomosas. El inhibidor es típicamente una fenilendiamina oleosoluble. Cuando los destilados que contienen olefinas contienen además una concentración relativamente pequeña de los mercaptanos más fácilmente oxidables, la fenilendiamina actúa como un agente homogéneo de transferencia de oxígeno y, en presencia de un reactivo alcalino, favorece la oxidación de mercaptanos y la formación de disulfuros. Ha de apreciarse que por los menos una tercera parte de los mercaptanos son consumidos por interacción con el contenido de olefina del destilado agrio. El procedimiento se denomina comúnmente en dulzamiento con inhibidor. La fenilendiamina homogénea no puede recuperarse sino que se consume en el proceso de endulzamiento, y a medida que la cantidad de la fenilendiamina requerida para efectuar un grado de oxidación económico se hace excesiva, el procedimiento llega a ser ineficaz como

10

15

20

25

procedimiento de endulzamiento y debe recurrirse a otros medios. Es sabido que el endulzamiento con inhibidor, que es esencialmente un procedimiento de tipo discontinuo más adecuado para el tratamiento de destilados agrios en el almacenamiento, actúa sólo con respecto a destilados que contienen olefinas--siendo la olefina esencial para el procedimiento de endulzamiento con inhibidor. Durante un periodo de tiempo, habitualmente medido en horas o días, el destilado almacenado puede quedar endulzado dependiendo de la complejidad y de la concentración de los mercaptanos contenidos en él. Aún cuando se han usado ciertos haluros de amonio cuaternario en asociación con el catalizador de fenilendiamina homogénea para acelerar el procedimiento de endulzamiento como indica la Patente de Estados Unidos Nº 3.164.544, el procedimiento queda sometido a las limitaciones generales del endulzamiento con inhibidor. Así pues, el endulzamiento con inhibidor es ineficaz por lo general con respecto a destilados de petróleo agrios que contienen mercaptanos distintos de mercaptanos primarios y secundarios, y crecientemente ineficaz con respecto a destilados de petróleo que contienen más de aproximadamente 150 ppm de azufre de mercaptano.

Destilados de petróleo agrios que no responden al endulzamiento con inhibidor, es decir, aquellos que contienen los mercaptanos de mayor peso molecular y/o más complejos, o concentraciones superiores de mercaptanos,

se tratan comúnmente en contacto con un catalizador hetero-  
gáneo de ftalocianina metálica dispersado en una solución  
acuosa cáustica para dar lugar a un producto endulzado.

5 El destilado agrio y la solución acuosa cáustica que con-  
tiene el catalizador proporcionan un sistema líquido-lí-  
quido en el que los mercaptanos se convierten en disulfu-  
ros en la interfase de las soluciones sumergibles en pre-  
sencia de un agente oxidante--habitualmente aire. Este sis-  
tema líquido-líquido se emplea invariablemente en una ope-  
10 ración de tipo continuo que requiere un tiempo de contac-  
to sustancialmente menor del requerido en el endulzamiento  
con inhibidor. El catalizador de ftalocianina metálica,  
que se recupera y se hace recircular para el uso continuo,  
no se limita a usar en asociación con un destilado de pe-  
15 tróleo que contiene olefinas, sino que es igualmente efi-  
caz con respecto a destilados libres de olefinas propor-  
cionando un producto con muy escasa proporción de azufre.

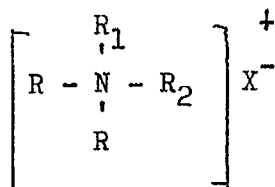
Algunos de los destilados de petróleo agrios de  
zona de ebullición más alta, que hierven por lo general  
20 por encima de aproximadamente 135°C, contienen tioles aro-  
máticos y de cadena ramificada con gran impedimento estéri-  
co, y/o mercaptanos terciarios y polifuncionales de peso  
molecular superior, que a lo sumo son sólo parcialmente  
solubles en la solución cáustica que contiene el cataliza-  
25 dor del sistema de tratamiento líquido-líquido. Destilados

de petróleo agrios que contienen estos mercaptanos más difícilmente oxidables, se tratan más eficazmente en contacto con un catalizador de ftalocianina metálica colocado o impregnado sobre un material de soporte adsorbente de alta zona superficial--habitualmente un carbón vegetal activado. El destilado se trata en contacto con el catalizador de ftalocianina metálica dispuesto sobre el soporte, en condiciones de oxidación, en presencia de un reactivo alcalino. Uno de tales procedimientos se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 2.988.500. El agente oxidante es lo más frecuentemente aire mezclado con el destilado que ha de ser tratado, y el reactivo alcalino es lo más frecuentemente una solución acuosa cáustica que se carga continuamente al proceso o intermitentemente, según sea necesario, para mantener el catalizador en un estado de humedecimiento con el compuesto cáustico.

Es un objeto de esta invención presentar una nueva composición catalítica particularmente útil en el tratamiento de destilados de petróleo agrios que contienen los mercaptanos más difícilmente oxidables.

En uno de sus aspectos amplios, la presente invención incorpora una composición catalítica que comprende un catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico y un compuesto de amonio cuaternario impregnados sobre un soporte adsorbente sólido, cuyo compuesto de amonio cuater-

nario está representado por la fórmula estructural



5

en donde R es un radical hidrocarbonado que contiene hasta 20 átomos de carbono y seleccionado entre el grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo y aralcoholo, R<sub>1</sub> es un radical alcoholo de cadena substancialmente recta que contiene de 5 a 20 átomos de carbono, R<sub>2</sub> se selecciona entre el grupo que consta de arilo, alcarilo y aralcoholo, y X es un anión seleccionado entre el grupo que consta de cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, nitrito, sulfato, fosfato, acetato, citrato, tartrato e hidróxido.

15

El catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico empleado como componente de la composición catalítica de esta invención puede ser cualquiera de los diversos quelatos metálicos que se sabe en la técnica del tratamiento que son eficaces para catalizar la oxidación de mercaptanos contenidos en un destilado de petróleo agrio, con la formación de productos de oxidación polisulfurados. Dichos quelatos incluyen los compuestos metálicos de tetrapiridin-porfirazina descritos en la Patente de Estados Unidos Nº 3.980.582, por ejemplo, tetrapiridin-porfirazina de

20

25

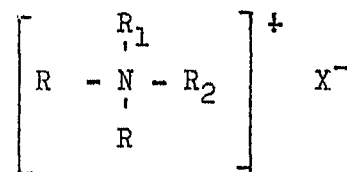
cobalto; catalizadores de porfirina y metaloporfirina descritos en la Patente de Estados Unidos Nº 2.966.453, por ejemplo, tetrafenilporfirinsulfonato de cobalto; catalizadores descritos en la Patente de Estados Unidos Nº 3.252.892 por ejemplo, corrinoides sulfonato de cobalto; y catalizadores organometálicos de tipo quelato tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos Nº 2.918.426, por ejemplo el producto de condensación de un aminofenol y un metal del Grupo VIII. Las ftalocianinas metálicas son una clase preferida de catalizadores de oxidación de mercaptanos de quelatos metálicos.

Las ftalocianinas metálicas empleadas como catalizadores de oxidación de mercaptanos incluyen en general 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 y ftalocianina de estaño. La ftalocianina de cobalto y la ftalocianina de vanadio son particularmente preferidas. La ftalocianina metálica se emplea lo más frecuentemente como uno de sus derivados, los derivados sulfonados que se encuentran disponibles en el comercio, prefiriéndose por ejemplo ftalocianina-monosulfonato de cobalto,

ftalocianin-disulfonato de cobalto o una de sus mezclas. Los derivados sulfonados pueden ser preparados, por ejemplo haciendo reaccionar ftalocianina de cobalto, de vanadio u otra ftalocianina metálica, con ácido sulfúrico fumante.

5 Si bien se prefieren los derivados sulfonados, se considera que pueden ser empleados otros derivados, en particular los derivados carboxilados. Los derivados carboxilados se preparan con facilidad mediante la acción de ácido tricloroacético con la ftalocianina metálica.

10 El compuesto de amonio cuaternario, componente de la composición catalítica de esta invención, está representado por la fórmula estructural



15 en la que R es un radical hidrocarbonado que contiene hasta 20 átomos de carbono y seleccionado entre el grupo que consta de alcoholo, cicloalcoholo, arilo, alcarilo y aralcoholo, R<sub>1</sub> es un radical alcoholo de cadena substancialmente  
20 recta que contiene de 5 a 20 átomos de carbono, R<sub>2</sub> se selecciona entre el grupo que comprende arilo, alcarilo y aralcoholo, y X es un anión seleccionado entre el grupo que consta de haluro, nitrato, nitrito, sulfato, fosfato, acetato,  
25 citrato, tartrato e hidróxido. R<sub>1</sub> es preferiblemente un ra-



ruro de bencildialcohiloctilamonio, cloruro de bencildialcohildecilamonio, cloruro de bencildialcohileicosilamonio, cloruro de tolildialcohilpentilamonio, cloruro de tolildialcohilhexilamonio, cloruro de tolildialcohiloctilamonio, cloruro de tolildialcohildecilamonio, cloruro de tolildialcohildodecilamonio, cloruro de tolildialcohiltetradecilamonio, cloruro de tolildialcohilhexadecilamonio, cloruro de tolildialcohiloctadecilamonio, cloruro de tolildialcohileicosilamonio, cloruro de difenilalcohilpentilamonio, cloruro de difenilalcohilhexilamonio, cloruro de difenilalcohiloctilamonio, cloruro de difenilalcohildecilamonio, cloruro de difenilalcohildodecilamonio, cloruro de difenilalcohiltetradecilamonio, cloruro de difenilalcohilhexadecilamonio, cloruro de difenilalcohiloctadecilamonio y cloruro de difenilalcohileicosilamonio, así como también los correspondientes fluoruros, bromuros yoduros, sulfatos, nitratos, nitritos, fosfatos, acetatos, citratos, tartratos e hidróxidos, en donde el radical alcoholo se selecciona entre el grupo que consta de metilo, etilo y propilo.

Los cloruros de bencildimetilalcoholamonio preferidos pueden adquirirse en el comercio, de la Mason Chemical Company bajo el nombre registrado Maquats. No obstante, dichos cloruros de bencildimetilalcoholamonio pueden ser preparados haciendo reaccionar inicialmente amoniaco y un ácido carboxílico de  $C_{12}-C_{18}$  en contacto con gel de sílice

a aproximadamente 500°C, para formar un nitrilo de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. El nitrilo se reduce después con hidrógeno en contacto con un catalizador de níquel a aproximadamente 140°C. La amina C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> resultante se separa de la mezcla de reacción y se hace reaccionar con un exceso 2 molar de cloruro de metilo. Después de neutralizar la mezcla de reacción, la amina se hace reaccionar posteriormente con 1 equivalente molar de cloruro de bencilo obteniéndose el cloruro de bencildimetilalcohilamonio deseado. El cloruro de metilo así como también el cloruro de bencilo, se hace reaccionar adecuadamente con la amina en solución metanólica a una temperatura de aproximadamente 150°C. El producto puede ser usado tal como es o tratarse posteriormente con carbón vegetal activado para separar impurezas.

El soporte adsorbente sólido o material de soporte empleado aquí puede ser cualquiera de los bien conocidos materiales adsorbentes sólidos utilizados como soportes de catalizadores. Los materiales adsorbentes preferidos incluyen los diversos carbones vegetales producidos mediante la destilación destructiva de la madera, turba, lignito, cáscaras de nueces, huesos y otras materias carbonosas, y preferiblemente tales carbones vegetales que han sido tratados por calor o tratados químicamente o ambas cosas, para formar una estructura en partículas altamente porosa de capacidad adsorbente aumentada, y definidos en general como

carbón activado o carbón vegetal activado. Dichos materiales adsorbentes incluyen también las arcillas y silicatos naturales, por ejemplo tierra de diatomeas, tierra de batán, kieselguhr, arcilla atapulgita, feldespatos, montmorillonita, haloisita y caolín, y también los óxidos inorgánicos refractarios, naturales o preparados por síntesis, tales como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido de torio y óxido de boro, o combinaciones de los mismos semejantes a sílice-alúmina, sílice-óxido de zirconio, y alúmina-óxido de zirconio. Cualquier material adsorbente sólido particular se selecciona con respecto a su estabilidad bajo las condiciones del uso a que se destina. Por ejemplo, en el tratamiento de destilados de petróleo agrios descritos anteriormente, el material de soporte adsorbente sólido debe ser insoluble en el destilado de petróleo, y, por otra parte, ser inerte para éste, en las condiciones de reacción alcalina que existen en la zona de tratamiento. En este último caso, el carbón vegetal, y en particular, el carbón vegetal activado, es preferido debido a su capacidad para la ftalocianina metálica y debido a su estabilidad bajo las condiciones de tratamiento.

Los compuestos de amonio cuaternario de esta invención, así como también el catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico, en particular las ftalocianinas metálicas, son fácilmente adsorbidos sobre el soporte

adsorbente sólido. La sal de amonio cuaternario puede comprender hasta 50% en peso de la composición catalítica. En el procedimiento de endulzamiento considerado en esta memoria, la sal de amonio cuaternario debe constituir adecuadamente entre 1 y 50% del peso, y preferiblemente entre 5 y 35% del peso de dicha composición. En general, hasta aproximadamente 25% en peso de ftalocianina metálica puede ser adsorbido sobre el soporte adsorbente sólido, y formar todavía una composición catalítica adecuada. Una cantidad menor comprendida entre 0,1 y 10% en peso forma por lo general una composición catalítica adecuadamente activa, prefiriéndose por lo general un intervalo comprendido entre 0,1 y 2,0% en peso. La ventaja de actividad que deriva de concentraciones de ftalocianina metálica superiores a 2% en peso no ha justificado hasta ahora el uso de concentraciones mayores. No obstante, en vista del aumento apreciable de actividad que deriva del uso de la sal de amonio cuaternario de esta invención en asociación con concentraciones mínimas de ftalocianina metálica, se considera que la concentración mayor será eficaz para favorecer un incremento adicional en el grado de oxidación de los mercaptanos, en particular con relación a lo difícil de tratar destilados de petróleo agrios.

Los componentes de compuesto de amonio cuaternario y de quelato metálico pueden impregnarse sobre el so-

5      porte de adsorbente sólido de cualquier modo convencional  
o, por otra parte, conveniente, y dichos componentes pue-  
den impregnarse sobre dicho soporte simultáneamente par-  
tiendo de una solución y/o dispersión común de los mismos,  
acuosa o alcohólica, o por separado y en cualquier suce-  
sion deseada. El proceso de impregnación puede ser efectua-  
do utilizando técnicas convencionales mediante las cuales  
el soporte en forma de esferas, píldoras, aglomerados,  
10      gránulos u otras partículas de tamaño o forma uniforme o  
irregular, se empapa, suspende, sumerge una o más veces,  
o se introduce de otro modo en una solución y/o dispersión  
de impregnación acuosa o alcohólica, para adsorber una  
cantidad dada de los componentes de compuesto de amonio y  
quelato metálico sobre él. Un método preferido lleva consi-  
15      go el uso de un secador giratorio con camisa de vapor. El  
soporte adsorbente se sumerge en la solución y/o disper-  
sion de impregnación contenida en el secador y el soporte  
es volteado en él mediante el movimiento de rotación del  
secador. La evaporación de la solución en contacto con el  
20      soporte que se está volteando se efectúa aplicando vapor  
de agua a la camisa del secador. En cualquier caso, se de-  
ja que la composición resultante se seque bajo condiciones  
de temperatura ambiente, o se seca a una temperatura ele-  
vada en un horno, o en una corriente de gases calientes,  
25      o de cualquier otro modo adecuado.

Un método alternativo y conveniente para absorber los componentes de compuesto de amonio y de quelato metálico sobre el soporte adsorbente sólido comprende colocar previamente el soporte en una zona o cámara de tratamiento de destilado de petróleo agrio, tal como un lecho fijo, y hacer pasar la solución y/o dispersión de impregnación de compuesto de amonio - quelato metálico, a través del lecho, con objeto de formar in situ la composición catalítica. Este método permite hacer recircular la solución y/o dispersión una o más veces para conseguir la concentración deseada de los componentes de compuesto de amonio y quelato metálico, sobre el soporte adsorbente. Todavía en otro método alternativo, el adsorbente puede colocarse previamente en dicha zona o cámara de tratamiento y la zona o cámara, después de éstos, se llena con la solución y/o dispersión de impregnación para empapar el soporte durante un periodo previamente determinado.

En el procedimiento de endulzamiento de un destilado de petróleo agrio, la práctica, hasta la fecha, ha sido oxidar los mercaptanos contenidos en él en presencia de un reactivo alcalino. Un catalizador de oxidación de mercaptanos dispuesto sobre un soporte se satura típicamente, al principio, con el reactivo alcalino, y el reactivo alcalino se hace pasar después para ponerse en contacto con el lecho de catalizador, de modo continuo o intermitentemente, según

5 sea necesario, mezclado con el destilado de petróleo agrario. Puede emplearse cualquier reactivo alcalino adecuado. Lo más frecuentemente es que se emplee un hidróxido de metal alcalino en solución acuosa, por ejemplo hidróxido de sodio en solución acuosa. La solución puede comprender además un solubilizador para favorecer la solubilidad de los mercaptanos, por ejemplo, un alcohol, y en especial metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, así como fenoles o cresoles. Un reactivo alcalino particularmente preferido es una solución acuosa cáustica que comprende entre 2 y 30% en peso de hidróxido de sodio. El solubilizador, cuando se emplea, es preferiblemente metanol, y la solución alcalina puede comprender adecuadamente entre 2 y 100 vol.%. El hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio constituyen los reactivos 10 alcalinos preferidos, empleándose también adecuadamente otros incluyendo hidróxido de litio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. Cuando la composición catalítica de la presente invención comprende un componente de hidróxido de amonio cuaternario, aquellos destilados que contienen los mercaptanos 15 que se oxidan más fácilmente pueden ser tratados en ausencia de reactivo alcalino añadido.

25 El procedimiento de esta invención puede ser efectuado conforme a condiciones de tratamiento de la técnica anterior. El procedimiento se efectúa habitualmente en condiciones de temperatura ambiente, aun cuando se emplean ade

5  
10  
15  
20  
25

cuadramente temperaturas superiores de hasta 105°C. Puede trabajarse con presiones de hasta 69 atmósferas, aun cuando son totalmente adecuadas presiones atmosférica o substancialmente atmosférica. Tiempos de contacto equivalentes a una velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre 0,5 y 10 ó más, son eficaces para conseguir la reducción deseada en el contenido de mercaptanos de un destilado de petróleo agrio, dependiendo el tiempo de contacto óptimo del tamaño de la zona de tratamiento, de la cantidad de catalizador contenido en ella y del carácter del destilado que se está tratando.

Como se ha indicado anteriormente, el endulzamiento del destilado de petróleo agrio se efectúa oxidando el contenido de mercaptanos del mismo a disulfuros. Por consiguiente, el proceso se efectúa en presencia de un agente oxidante, preferiblemente aire, aun cuando puede emplearse oxígeno u otro gas que contiene oxígeno. El destilado de petróleo agrio puede hacerse pasar en sentido ascendente o descendente a través del lecho de catalizador. El destilado de petróleo agrio puede contener suficiente aire ocluido, pero por lo general se mezcla aire añadido con el destilado y se carga a la zona de tratamiento en el mismo sentido que éste. En algunos casos, puede ser ventajoso cargar el aire por separado a la zona de tratamiento y a contracorriente con el destilado cargado a la misma por separado.

La composición catalítica de esta invención es activa y estable. Por consiguiente, la composición puede ser usada en un lecho fijo para tratar grandes volúmenes de destilados de petróleo agrios, en especial aquellos destilados que contienen los mercaptanos más difícilmente oxidables. Como se ha mencionado hasta ahora los componentes de compuesto de amonio cuaternario y de ftalocianina metálica de la composición catalítica de esta invención son fácilmente adsorbidos sobre el soporte adsorbente sólido, componente de la misma. Así, cualquiera de los citados componentes de compuesto de amonio cuaternario o de ftalocianina metálica que con el tiempo puede ser lixiviado del soporte y transportado en la corriente de reactivos, puede ser reemplazado fácilmente a la composición catalítica in situ introduciendo cualquiera de dichos componentes o ambos en el proceso de endulzamiento, por ejemplo, en mezcla con un reactivo alcalino, para ser adsorbidos sobre el soporte adsorbente sólido en la zona de tratamiento.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración de una realización preferida de esta invención y no están destinados a una limitación indebida de la extensión, generalmente amplia, de la invención, indicada en las reivindicaciones que se acompañan como apéndice.

EJEMPLO

En la preparación de la composición catalítica de esta invención, se formuló una solución y/o dispersión de impregnación añadiendo 0,75 g de monosulfonato de ftalcianina de cobalto y 23,5 g de una solución alcohólica al 50% de cloruro de dimetilbencilalcoholamonio a 250 ml de agua desionizada en un evaporador por vapor de agua, rotatorio. El cloruro de bencildimetilalcoholamonio estaba constituido por cloruro de bencildimetildodecilamonio (61%), cloruro de bencildimetiltetradecilamonio (23%), cloruro de bencildimetilhexadecilamonio (11%), y cloruro de bencildimetiloctadecilamonio. 250 cc de partículas de carbón vegetal activado de 1,68 x 0,548 mm se sumergieron en la solución de impregnación y se voltearon en ella durante 1 hora mediante el movimiento de rotación del evaporador. Después de esto se aplicó vapor de agua a la camisa del evaporador y la solución de impregnación se evaporó a sequedad en contacto con las partículas de carbón vegetal en volteo, durante un periodo de una hora.

La composición catalítica preparada de este modo, a la que se denomina más adelante en esta Memoria Catalizador A, se sometió a un ensayo de evaluación comparativo con relación a un catalizador "patrón" - El catalizador "patrón"

al que se denomina más adelante en esta Memoria Catalizador B, se preparó sustancialmente como se ha descrito pero sin el componente de cloruro de bencildimetilalcoholamónio.

5 El ensayo de evaluación comparativo consistió en tratar un queroseno agrío en flujo descendente por medio de 100 cc de catalizador dispuesto en forma de lecho fijo en un reactor tubular vertical. El queroseno se cargó a una VELH de 0,5, bajo 3,4 atmósferas de aire--suficiente para proporcionar aproximadamente 1,5 veces la cantidad estequiométrica de oxígeno requerida para oxidar los mercaptanos contenidos en el queroseno. En cada caso, el lecho de catalizador se humedeció inicialmente con 10 cc de una solución acuosa al 8% de hidróxido de sodio, cargándose seguidamente 10 cc de dicha solución al lecho de catalizador a intervalos de 12 horas mezclado con el queroseno cargado. El queroseno tratado, que contenía inicialmente 533 ppm de azufre de mercaptano, se analizó periódicamente para determinar el azufre de mercaptano. El contenido de azufre de mercaptano del queroseno tratado se representó contra las horas en corriente proporcionando una curva a partir de la cual se obtuvieron los datos indicados en la tabla siguiente.

25

25069

## T A B L A

Tiempo, horas	<u>Azufre de mercaptano, ppm en peso</u>	
	<u>Catalizador A</u>	<u>Catalizador B</u>
50	5	36
100	9	31
150	11	31
200	11	31
250	11	31

1

REIVINDICACIONES

5

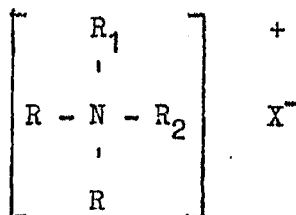
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 477.956 presentada el 22 de febrero de 1979 por: "Un procedimiento para tratar un destilado de petróleo agrío que contiene mercaptanos", según los cuales la composición catalítica comprende un catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico y un compuesto de amonio cuaternario, impregnados en un soporte adsorbente sólido, estando representado dicho compuesto de amonio cuaternario por la fórmula estructural

15

20



25

en donde R es un radical hidrocarbonado que contiene hasta 20 átomos de carbono y seleccionado entre el grupo que consta de alcoholilo, cicloalcoholilo, arilo, alcarilo y aralcoholilo,

1  $R_1$  es un radical alcoholilo de cadena sustancialmente recta  
que contiene de 5 a 20 átomos de carbono,  $R_2$  se selecciona  
entre el grupo que consta de arilo, alcarilo y aralcoholilo,  
5 y X es un anión seleccionado entre el grupo que consta de  
cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, nitrito, sulfa  
to, fosfato, acetato, citrato, tartrato e hidróxido.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, en donde  
dicho compuesto de amonio cuaternario constituye de 1 a 50%  
en peso de dicha composición catalítica.

10 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª ó 2ª,  
en donde dicho compuesto de amonio cuaternario constituye  
de 5 a 35% en peso de dicha composición catalítica.

15 4ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindica  
ciones 1ª a 3ª, en donde  $R_1$  es un radical alcoholilo de cade  
na sustancialmente recta que contiene de 12 a 18 átomos de  
carbono.

5ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindica  
ciones 1ª a 4ª, en donde  $R_2$  es bencilo.

20 6ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindica  
ciones 1ª a 5ª, en donde dicho compuesto de amonio cuaterna  
rio es un haluro de amonio cuaternario.

7ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindica  
ciones 1ª a 6ª, en donde dicho compuesto de amonio cuaterna  
rio es un cloruro de amonio cuaternario.

25 8ª.- Mejoras según la reivindicación 7ª, en donde

1 dicho cloruro de amonio cuaternario se selecciona entre el  
grupo que consta de cloruro de bencildimetildodecilamonio,  
cloruro de bencildimetiltetradecilamonio, cloruro de bencil  
5 dimetilhexadecilamonio y cloruro de bencildimetiloctadecil-  
amonio.

9<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindica-  
ciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, en donde dicho compuesto de amonio cuaterna  
rio es un hidróxido de amonio cuaternario.

10 10<sup>a</sup>.- Mejoras según la reivindicación 9<sup>a</sup>, en don-  
de dicho hidróxido de amonio cuaternario se selecciona en-  
tre el grupo que consta de hidróxido de bencildimetildode-  
cilamonio, hidróxido de bencildimetiltetradecilamonio, hí-  
dróxido de bencildimetilhexadecilamonio e hidróxido de ben-  
cildimetiloctadecilamonio.

15 11<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindica-  
ciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>, en donde dicho soporte adsorbente sólido  
es un carbón vegetal activado.

20 12<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindica-  
ciones 1<sup>a</sup> a 11<sup>a</sup>, en donde dicho catalizador de oxidación de  
mercaptanos de quelato metálico es una ftalocianina metáli-  
ca.

25 13<sup>a</sup>.- Mejoras según cualquiera de las reivindica-  
ciones 1<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup>, en donde dicho catalizador de oxidación de  
mercaptanos de quelato metálico constituye de 0,1 a 10% en  
peso de dicha composición catalítica.

1 14ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en donde dicho catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico constituye de 0,1 a 2% en peso de dicha composición catalítica.

5 15ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, en donde dicho catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico es una ftalocianina de vanadio.

10 16ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, en donde dicho catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico es una ftalocianina de cobalto.

15 17ª.- Mejoras según la reivindicación 16ª, en donde dicho catalizador de oxidación de mercaptanos de quelato metálico es monosulfonato de ftalocianina de cobalto.

18ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 477.956 presentada el 22 de febrero de 1979 por: "Un procedimiento para tratar un destilado de petróleo agrario que contiene mercaptanos".

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

Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUL 1979

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poderes