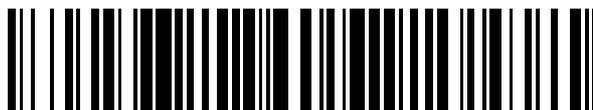


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 258**

51 Int. Cl.:

C10G 17/10 (2006.01)

C10G 21/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04812574 .4**

96 Fecha de presentación: **01.12.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1694798**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **Un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos**

30 Prioridad:

05.12.2003 US 527210 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)
1545 ROUTE 22 EAST, P.O. BOX 900
ANNANDALE, NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**MINHAS, BHUPENDER S.;
PEIFFER, DENNIS G.;
BECK, JEFFREY S.;
STERN, DAVID L. y
MELLI, TOMAS R.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 392 258 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos

Campo del invento

- 5 Este invento se refiere a un procedimiento para reciclar un ácido usado para eliminar contaminantes nitrogenados a partir de hidrocarburos. Más particularmente, se usan unas membranas de polímeros para separar el ácido gastado procedente de la extracción con un ácido de hidrocarburos, para dar un ácido para reciclar y un ácido para regenerar.

Antecedentes del invento

- 10 Un ácido sulfúrico gastado se genera en diversos procedimientos de tratamiento de petróleo que incluyen una alquilación de hidrocarburos parafínicos con isoparafinas y una nitración de compuestos aromáticos. La producción de un material alquilado para motores es todavía un proceso principal en muchas refinerías. Sin tomar en consideración el procedimiento particular de tratamiento del petróleo, que es la fuente del ácido sulfúrico gastado, dicho ácido sulfúrico gastado dará como resultado una dilución del ácido debida a la formación de aceites solubles en el ácido.

- 15 La recuperación de ácido sulfúrico a partir de dichos aceites solubles en el ácido es un factor económico para el reciclado de un ácido gastado. Los ácidos gastados se pueden recuperar por unos métodos tales como los de combustión, destilación, evaporación, separación por arrastre del ácido gastado con un gas para separación por arrastre, o una extracción, pero no son eficaces debido a la fuerte interacción entre el ácido y el aceite. Unos métodos más recientes han usado una hidrogenación de aceites solubles en el ácido para recuperar el ácido gastado.
- 20

A causa del gasto implicado en la regeneración en el mismo lugar de un ácido sulfúrico gastado, muchos refinadores envían al ácido gastado a otro lugar para la recuperación del ácido. Sin embargo, esto implica unos importantes costos de manipulación y de transporte que se suman al costo de la regeneración del ácido gastado.

- 25 Existe una necesidad de medios baratos de integrar la recuperación del ácido sulfúrico dentro de procedimientos de tratamiento del petróleo que implican un tratamiento con un ácido de los hidrocarburos. El documento de patente de los EE.UU US-A-4159940 describe un método para eliminar nitrógeno a partir de una alimentación de aceite crudo sintético (en inglés syncrude) mezclando un ácido con la alimentación, dejando sedimentar la mezcla para formar una primera fase (un aceite crudo sintético con bajo contenido de nitrógeno) y una segunda fase (el ácido y un aceite crudo sintético con alto contenido de nitrógeno). Las dos fases son separadas y la segunda fase es neutralizada con una base que forma una solución de una sal con el ácido. La fase de aceite crudo sintético de alto contenido de nitrógeno es luego separada con respecto de la solución de sal e hidrotratada catalíticamente para eliminar el nitrógeno. El documento de solicitud de patente europea EP-A-0143129 describe un método para separar una mezcla en una primera fracción y en una segunda fracción haciendo pasar la mezcla dentro de una zona de decantación, en donde la solución es separada en una primera fracción relativamente rica en un primer compuesto y una segunda fracción relativamente deficiente en el primer compuesto. Una de las fracciones separadas se hace pasar subsiguientemente a una zona de separación con membranas para realizar una purificación ulterior. Se afirma que este método tiene una utilidad particular en el tratamiento de petróleo, en donde la solución que se ha hecho pasar a la zona de decantación puede ser una fracción de tratamiento de petróleo, tal como un material filtrado procedente de una zona de desparafinación o bien un extracto o material refinado procedente de una zona de separación por extracción.
- 30
- 35
- 40

Sumario del invento

- 45 El presente invento se refiere a un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos que contiene contaminantes nitrogenados, el cual comprende: poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con un ácido inorgánico en una zona de extracción para producir una mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido, conducir la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido a una zona de separación y separar la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido en unos hidrocarburos pobres en nitrógeno y en una mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, conducir la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a un primer compartimiento de una unidad contenedora de una membrana, comprendiendo dicha unidad además una membrana y un segundo compartimiento, y permear selectivamente la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a través de la membrana para dar un material permeado con ácido, pobre en hidrocarburos, en el segundo compartimiento y un material retenido con ácido, rico en hidrocarburos, en el primer compartimiento.
- 50

Otra forma de realización se refiere a un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos que contiene contaminantes nitrogenados, el cual comprende: poner en contacto la alimentación de

5 hidrocarburos con un ácido inorgánico en una zona de extracción, para producir una mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido, conducir la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido a una zona de separación y separar la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido en unos hidrocarburos pobres en nitrógeno y en una mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, conducir la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a un primer compartimiento de una unidad contenedora de una membrana, comprendiendo dicha unidad además una membrana y un segundo compartimiento, permear selectivamente la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a través de la membrana para dar un material permeado con ácido pobre en hidrocarburos en el segundo compartimiento y un material retenido con ácido rico en hidrocarburos en el primer compartimiento, y hacer pasar el material retenido con ácido rico en hidrocarburos a la zona de separación.

10 Todavía otra forma de realización se refiere a un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos que contiene contaminantes nitrogenados, el cual comprende: poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con un ácido inorgánico en una zona de extracción para producir una mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido, conducir la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido a una zona de separación y separar la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido en un hidrocarburo pobre en nitrógeno y en una mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, conducir la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a un primer compartimiento de una unidad contenedora de una membrana, comprendiendo dicha unidad una membrana y un segundo compartimiento, permear selectivamente la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a través de la membrana para dar un material permeado con ácido pobre en hidrocarburos en el segundo compartimiento y un material retenido con ácido rico en hidrocarburos en el primer compartimiento, y hacer pasar el material permeado con ácido pobre en hidrocarburos a la zona de extracción.

25 Una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos que contiene contaminantes nitrogenados, el cual comprende: poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con un ácido inorgánico en una zona de extracción para producir una mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido, conducir la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido a una zona de separación y separar la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido en unos hidrocarburos pobres en nitrógeno y en una mezcla de los hidrocarburos y del ácido rica en nitrógeno, conducir la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a un primer compartimiento de una primera unidad contenedora de una membrana, conteniendo dicha unidad además una membrana y un segundo compartimiento, permear selectivamente la mezcla de los hidrocarburos y del ácido rica en nitrógeno a través de la membrana para dar un material permeado con ácido pobre en hidrocarburos en el segundo compartimiento y un material retenido con ácido rico en hidrocarburos en el primer compartimiento, hacer pasar el material permeado con ácido pobre en hidrocarburos a un primer compartimiento de una segunda unidad contenedora de una membrana, comprendiendo además dicha unidad una membrana y un segundo compartimiento y permear selectivamente el material permeado con ácido pobre en hidrocarburos para obtener un segundo material retenido con ácido rico en hidrocarburos y un segundo material permeado con ácido pobre en hidrocarburos.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujos de proceso que ilustra el proceso de separación con una membrana.

La Figura 2 es un diagrama de flujos de proceso que ilustra un proceso alternativo de separación con una membrana.

La Figura 3 es un diagrama de flujos de proceso que ilustra el sistema continuo de ensayo de la membrana.

40 La Figura 4 es un gráfico que muestra el flujo en diferentes tiempos de ejecución.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la concentración del aceite soluble en ácido en la alimentación en diferentes tiempos de ejecución.

La Figura 6 es un gráfico que muestra la concentración del aceite soluble en ácido en el material permeado en diferentes tiempos de ejecución.

45 Descripción detallada del invento

50 Las alimentaciones de hidrocarburos que contienen contaminantes nitrogenados son cualesquiera alimentaciones de hidrocarburos que son extraídas con un ácido en el curso del tratamiento de un petróleo. Los contaminantes nitrogenados, en la forma de compuestos heterocíclicos nitrogenados, actúan como agentes inhibidores competitivos para una amplia gama de procesos de revalorización catalítica del petróleo, tales como un hidrotatamiento catalítico. Los compuestos nitrogenados están presentes en las materias primas de alimentación de petróleo típicas en el intervalo de 10 a 3.000 ppm en peso, basado en una alimentación.

En una forma de realización, la alimentación del presente invento es un combustible diesel o un precursor de un combustible diesel. Por el concepto de “un combustible diesel” se entiende un hidrocarburo que hierve en el intervalo de 204 a 371°C (de 400 a 700°F). El combustible diesel puede estar sin tratar o puede haber sido tratado previamente con el fin de eliminar parcialmente compuestos químicos con heteroátomos o aromáticos.

- 5 En otra forma de realización, la materia prima de alimentación puede ser una nafta catalítica tal como una nafta olefínica procedente de unas corrientes de refinería con el intervalo de puntos de ebullición de una nafta olefínica, que hierven típicamente en el intervalo de 10 °C a 232 °C (50°F a 450°F). El término “corriente de nafta olefínica” tal como se usa en el presente contexto se refiere a las corrientes que tienen un contenido de olefinas de por lo menos 5 % en peso, basado en una nafta. Unos ejemplos no limitadores de corrientes de naftas olefínicas incluyen una nafta de unidad de craqueo catalítico fluidizado (“nafta FCC”), una nafta craqueada con vapor de agua y una nafta de coquificador. También se incluyen unas mezclas de unas naftas olefínicas con unas naftas no olefínicas, siempre y cuando que la mezcla tenga un contenido de olefinas de por lo menos 5 % en peso.

15 Las corrientes de refinería de naftas olefínicas contienen generalmente no sólo parafinas, naftenos y compuestos aromáticos, sino también compuestos insaturados, tales como olefinas de cadena abierta y cíclicas, dienos e hidrocarburos cíclicos con cadenas laterales olefínicas. La materia prima de alimentación de nafta olefínica contiene de manera típica también una concentración global de olefinas que llega a un valor tan alto como 60 % en peso, basado en una materia prima de alimentación, de manera más típica a un valor tan alto como 50 % en peso, y de manera sumamente típica a un valor de 5 % en peso a 40 % en peso. La materia prima de alimentación de nafta olefínica puede tener también una concentración de dienos hasta de 15 % en peso, pero más típicamente de menos que 5 % en peso basada en el peso total de la materia prima de alimentación. Unas altas concentraciones de dienos son indeseables, puesto que ellas pueden dar como resultado un producto de gasolina que tenga una estabilidad mala y un color malo. El contenido de azufre de la nafta olefínica variará generalmente entre 300 ppm en peso y 7.000 ppm en peso, basada en una nafta, de manera más típica entre 1.000 ppm en peso y 6.000 ppm en peso y de manera sumamente típica entre 1.500 y 5.000 ppm en peso. El azufre estará típicamente presente como un compuesto orgánico de azufre, es decir azufre combinado en forma de compuestos orgánicos presente en forma de compuestos de azufre tales como mercaptanos alifáticos, nafténicos y aromáticos simples, sulfuros, di- y polisulfuros y otros similares. Otros compuestos orgánicos de azufre incluyen la clase de compuestos heterocíclicos de azufre tales como tiofeno y sus compuestos homólogos superiores y análogos. El nitrógeno estará presente también y variará usualmente entre 5 ppm en peso y 500 ppm en peso.

- 30 La materia prima de alimentación puede ser también un material alquilado que se deriva de un proceso de alquilación, en el que una olefina se pone en contacto con una isoparafina en la presencia de un catalizador, típicamente un catalizador de carácter ácido. El producto (un material alquilado) se usa normalmente como un componente de mezclas en la producción de gasolina para motores.

35 La materia prima de alimentación usada en el procedimiento del invento puede consistir también en unas alimentaciones que hierven en el intervalo de los aceites lubricantes, que tienen típicamente un punto de destilación del 10 % mayor que 650°F (343°C), medido por la norma ASTM D 86 o ASTM 2887, y se derivan de fuentes minerales o sintéticas. La materia prima de alimentación puede tener un muy bajo contenido de parafinas, tal como un aceite desparafinado, y puede variar hasta llegar a 100 % en peso de parafinas. El contenido de parafinas de una alimentación puede ser determinado mediante una espectroscopia de resonancia magnética nuclear (norma ASTM D5292). Las alimentaciones se pueden derivar de un cierto número de fuentes, tales como unos aceites que se derivan de procesos de refinación con disolventes tales como materiales refinados, aceites parcialmente desparafinados con disolventes, aceites desasfaltados, materiales destilados, gasóleos de vacío, gasóleos de coquificador, parafinas de escorias, aceites residuales procedentes de una desparafinación (en inglés foots oils) y similares, y parafinas de Fischer-Tropsch.

- 45 La alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con un ácido inorgánico en una zona de extracción. El ácido puede ser un ácido fresco (de nueva aportación) o puede ser un ácido que ha sido reciclado. El ácido es un ácido inorgánico, de manera preferible un ácido inorgánico fuerte, de manera sumamente preferible ácido sulfúrico. Para el ácido sulfúrico, la concentración de ácido es preferiblemente de 80 – 98 % en peso, más preferiblemente 85-91 % en peso, basada en el ácido. Para otros ácidos inorgánicos, la concentración de ácido será el ácido más concentrado que esté disponible comercialmente. El ácido concentrado puede ser diluido dependiendo de la alimentación que se ha de extraer. El método de puesta en contacto puede ser dispersivo o no dispersivo. El método no dispersivo es preferido para facilitar la separación de una fase ácida con respecto de la fase de alimentación de hidrocarburos. Un método de contacto no dispersivo preferido es un dispositivo de puesta en contacto con películas fibrosas. Los dispositivos de puesta en contacto con películas fibrosas se describen en la patente de los EE.UU. 5.705.074.

- 55 La mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido, procedente de la zona de extracción, es la que ha sido conducida a una zona de separación para conseguir por lo menos una separación parcial del ácido y de las fases orgánicas. La zona de separación es preferiblemente un dispositivo de sedimentación. Los dispositivos de sedimentación son unos dispositivos para la separación de fases y son conocidos en la especialidad. Los dispositivos de sedimentación pueden incluir unos medios coalescedores. Los medios coalescedores incluyen unos dispositivos físicos o unos

agentes químicos como medios auxiliares para la separación de fases. Se prefieren los dispositivos físicos. La fase de hidrocarburos (orgánica) es separada y puede ser tratada ulteriormente de acuerdo con las necesidades del producto acabado, p.ej. por neutralización de cualquier cantidad remanente de ácido en el producto, por desecación, por tratamiento con arcillas para eliminar unos compuestos químicos coloreados, o alguna combinación de estos procesos. La fase ácida procedente de la zona de separación puede ser reciclada de retorno al ácido que se alimenta a la zona de extracción, o es enviada preferiblemente a la unidad contenedora de una membrana. La fase ácida contiene típicamente aceites solubles en el ácido (ASO, acrónimo de acid soluble oils) que son solubles en esta fase. El contenido total de hidrocarburos de la fase ácida puede variar entre 5 y 50 % en peso, basado en la fase ácida.

La unidad contenedora de una membrana comprende un alojamiento resistente a los ácidos que contiene una membrana que separa a un primer compartimiento con respecto de un segundo compartimiento, o puede ser dos o más unidades contendedoras de membranas. Las membranas son permeables selectivamente a los ácidos en la fase ácida. La fase ácida entra en el primer compartimiento y es separada (permeada) para dar un material permeado rico en ácido y pobre en hidrocarburos en el segundo compartimiento y un material retenido rico en hidrocarburos y pobre en ácido en el primer compartimiento. Por el concepto de "rico en hidrocarburos" se entiende que el material retenido contiene más cantidad de hidrocarburos que la alimentación a la unidad contenedora de membrana. Por "material permeado rico en ácido" se entiende que el material permeado contiene más cantidad de ácido y de agua que la alimentación a la unidad contenedora de membrana. El material permeado puede ser luego reciclado de retorno a la alimentación de ácido a la zona de extracción o enviada a una segunda unidad contenedora de una membrana, que contiene una membrana que es selectivamente permeable para ácido y agua. El ácido procedente de la segunda unidad puede ser enviado para reciclar. Como se ha señalado con anterioridad, el material permeado puede contener alguna cantidad de ASO asociados con la fase ácida.

El material retenido rico en hidrocarburos puede ser reciclado a la zona de separación con una corriente deslizante de ácido enviada a la regeneración, o puede ser enviada para un tratamiento ulterior tal como una regeneración del ácido.

Las unidades contendedoras de membranas incluyen un alojamiento de membrana y por lo menos una membrana y se hacen funcionar preferiblemente en unas condiciones suficientes para llevar al máximo el caudal a través de la membrana. Tal como es conocido en la especialidad, el caudal a través de la membrana es una función de las condiciones de funcionamiento tales como la temperatura y la presión, así como de las propiedades de la membrana tales como el espesor de la membrana, su material de construcción, el tamaño de poros de la membrana y la geometría de poros de la membrana. La forma del alojamiento de membrana de la unidad contenedora de una membrana puede también tener un impacto sobre el caudal a través de la membrana.

Las unidades contendedoras de membranas se pueden hacer funcionar en o cerca de las temperaturas del medio ambiente, aunque se pueden emplear unas temperaturas por encima o por debajo de las del medio ambiente.

Un alto flujo o caudal a través de la membrana se puede conseguir también trabajando con la membrana más delgada que mantendrá su integridad física en las condiciones de funcionamiento. Para ayudar a la membrana a mantener su integridad física, se puede usar una membrana de un material compuesto. Por ejemplo, una delgada capa polimérica selectiva (o membrana) puede ser soportada sobre una membrana altamente porosa, no selectiva, para producir una estructura estratificada. La capa de membrana selectiva es sujeta preferiblemente de un modo seguro sobre la parte superior del material de membrana porosa que constituye un soporte físico. La delgada capa polimérica puede variar en su espesor desde 0,1 micrómetros a 50 micrómetros.

Las membranas usadas en el procedimiento del presente invento se pueden utilizar en la forma de fibras huecas, tubos, películas, láminas o chapas, etc. El procedimiento se puede llevar a cabo convenientemente en una celda de difusión. La celda es dividida en compartimientos por medio de una o más membranas. Cada uno de los compartimientos tiene unos medios para retirar el contenido desde él. El proceso puede ser llevado a cabo en un régimen continuo o discontinuo, pero preferiblemente de una manera continua.

En una forma de realización, la alimentación a una unidad contenedora de membrana es mantenida en unas condiciones de presión tales que sustancialmente la totalidad del ácido esté en una fase líquida. El material permeado puede ser retirado en un vacío, que es mantenido generalmente en un intervalo de 2 a 150 mm de Hg. Sin embargo, la fase de material permeado puede también ser retirada, p.ej., en forma de un vapor y condensada subsiguientemente como en una pervaporación. Se prefiere mantener bajo presión el lado de la alimentación, sin ningún vacío en el lado del material permeado.

Si se emplea un vacío, el vacío en el lado del material permeado de la membrana puede afectar tanto a la selectividad como al flujo, en donde un vacío más alto conduce generalmente a aumentos en el flujo, en la selectividad o en ambos parámetros. Un vacío más alto puede ser tolerado a unas temperaturas más altas o con un ácido de punto de ebullición más bajo. En todavía otra forma de alimentación, un gas de barrido puede ser hecho pasar a través de la membrana a una velocidad suficiente para aumentar la velocidad de permeación. Unos

apropiados gases de barrido incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, aire o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como metano, etano o propano.

5 Alternativamente, el lado del material permeado de la membrana puede ser barrido por un disolvente líquido de perstracción en el que es soluble el material permeado y que no es corrosivo con respecto a la membrana, a una velocidad suficiente para aumentar la velocidad de permeación del componente o de los componentes permeable(s) a través de la membrana. Unos apropiados disolventes de perstracción incluyen unas parafinas de peso molecular más alto, unos ácidos orgánicos y unos gases comprimidos, p.ej. etano, propano, butano, etc. Unos disolventes de perstracción especialmente apropiados son los que no forman mezclas azeotrópicas con ninguno de los componentes de la mezcla de ácidos de desecho.

10 Unas típicas condiciones de proceso de acuerdo con el presente invento dependen de diversas variables que incluyen un método de separación con membranas y una composición de alimentación. La determinación de unas apropiadas condiciones de funcionamiento se encuentra perfectamente dentro de las capacidades de un experto en la especialidad. Algunos típicos parámetros de funcionamiento para los procesos perstractivos del presente invento, que se pueden controlar de acuerdo con las necesidades del proceso, incluyen los caudales de alimentación, el flujo absoluto a través de la membrana, la temperatura de la alimentación y la caída de presión a través de la membrana.

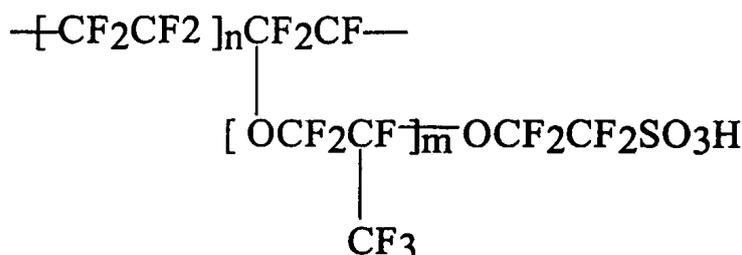
15 Con respecto a los materiales de construcción, unas membranas apropiadas para el presente invento comprenden membranas de ionómeros perfluorados, caracterizadas por la presencia de grupos aniónicos activos. El término "perfluorado" se refiere al reemplazo por flúor de átomos de hidrógeno en un compuesto orgánico (excepto cuando la identidad de un grupo funcional pudiera ser alterada con ello, tal como en el caso del per-fluoro-1-propanol). Como se usa en el presente contexto, el término "membrana de ionómero perfluorado" se refiere a una membrana para intercambio de iones preparada a partir de un polímero perfluorado para intercambio de iones.

20 Esta clase de polímeros para intercambio de iones está caracterizada por la presencia de grupos aniónicos unidos a las cadenas de polímeros que están asociadas con protones y/o con iones metálicos. Los primeros exhiben un carácter básico mientras que los últimos muestran un carácter a modo de una sal. Los grupos aniónicos forman una microfase continua o casi continua dentro de la matriz de polímeros. Ejemplos de grupos aniónicos activos son carboxilato, sulfonato y fosfonato.

25 La concentración de grupos aniónicos puede ser expresada en unidades designadas como EW (acrónimo de equivalent weight = peso equivalente) que es definido como la masa en gramos del polímero seco en la forma ácida que neutralizaría a un equivalente de base. El EW de un poli(ácido acrílico) es 64, que es simplemente el peso molecular del ácido acrílico monómero. El EW de un Nafion® comercialmente disponible, que es un copolímero perfluorado producido por DuPont, varía usualmente entre 950 y 1.800. Para más detalles acerca de esta membrana véase la cita de W. Y. Hsu y T. C. Giercke, "Ion Transport and Clusters in Nafion® Perfluorinate Membranes" [Transporte de iones y racimos en membranas perfluoradas de Nafion®] J. Membrane Science, 13 [1983], 307-326.

30 Las propiedades del polímero dependen del tipo de la cadena principal del polímero, del contenido iónico, del tipo del resto iónico, ya sea carboxilato, sulfonato o fosfonato, etc.), del grado de neutralización y del tipo del catión (de amina, metal, hidrógeno, mono-valente, multi-valente). Véase la obra Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology [Enciclopedia de Tecnología de Kirk-Othmer] (3ª edición, volumen de suplemento, páginas 546-573).

35 Una membrana preferida para usarse en el presente procedimiento es identificada en el comercio como Nafion®, que es un copolímero de perfluoroetileno y de perfluoro-vinil-éter, teniendo el último componente unos grupos colgantes de ácido sulfónico o carboxílico. La estructura del Nafion® es representada de la siguiente manera, en el caso de un Nafion® sulfonado en su forma ácida:



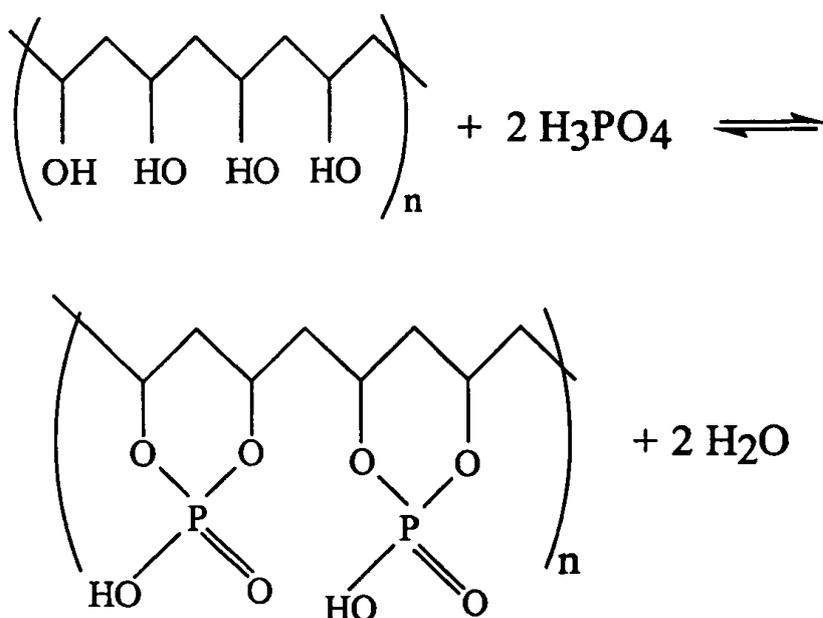
45 en donde $m = 5$ hasta 13,5; y $n = 1.000$;
el Peso Equivalente (EW) fluctúa entre 950 y 1.800
la Capacidad de Intercambio de Cationes es de 1,05 a 0,55 meq/m

Las membranas de Nafion® están documentadas en la bibliografía. Véanse las citas de Hsu y Gierke, J. Membrane Science, 13 (1983), 307-326; de S. C. Stenson, "Electrolytic Cell Membrane Development Surges" [Mareas de desarrollo de membranas de celdas electrolíticas], Chemical and Engineering News, 15 de Marzo de 1982; de Y. Yamabe, "Perfluorinated Ionomer Membranes" [Membranas de ionómeros pefluorados], de la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (suplemento a la 3ª edición), John Wiley & Sons, Nueva York, N.Y. (1984); y de T. D. Gierke, G. E. Munn y F. C. Wilson, "Morphology of Perfluorosulfonated Membrane Product" [Morfología de un producto para membranas de perfluorosulfonado], páginas 195-216 en Perfluorinated Ionomer Membranes [Membranas de ionómeros perfluorados], edición coordinada por A. Eisenberg y H. L. Yaeger, ACS Symposium Series 180 (ACS, Washington, D.C. [1982]; y de S. J. Sundheimer y colaboradores, Rev. Macromol. Chem. Phys., C26(3), 353-413 (1986).

Las membranas de Nafion® pueden ser simétricas o asimétricas. Las membranas de Nafion® asimétricas se componen de un material que es tratado de manera tal que se produzcan dos lados de membranas que tengan diferentes propiedades, tales como, por ejemplo, una capa de una resina que contiene un ácido carboxílico en asociación con una capa de una resina que contiene un ácido sulfónico. Las membranas Nafion® más preferidas son Nafion® 1100 y Nafion® 800 comercializadas por DuPont, Fluoropolymers (Polímeros fluorados), Wilmington, Delaware.

Otras membranas de polímeros preferidas apropiadas para el presente invento incluyen membranas hechas de un poli(alcohol vinílico) (PVA), de un poli(sulfato de vinilo) (PVS), y de otros PVA modificados con oxoaniones tales como los de fosfato, arseniato, seleniato, telurato, nitrato o borato de PVA y similares. Cuando se usa una membrana de PVA, los grupos hidroxilo de la membrana de PVA reaccionan con ácido sulfúrico para formar grupos de sulfato. Por lo tanto, el material de la membrana se convierte en un poli(sulfato de vinilo) o en un copolímero de sulfato de vinilo y de alcohol vinílico. La membrana de PVA, antes del uso, es preferiblemente reticulada usando un diisocianato tal como 1,4-diisocianato-hexano. Preferiblemente, las membranas están hechas de un PVA, un PVS y otros PVA's modificados con oxoaniones, que están reticulados. Una reticulación aumenta la estabilidad mecánica y estructural de la membrana y puede también influir sobre las características tanto de selectividad como de flujo. Otros apropiados agentes de reticulación incluyen 1,4-diisocianato-butano, 1,8-diisocianato-octano, 1,12-diisocianato-dodecano, 1,5-diisocianato-2-metil pentano, y 4,4'-diisocianato-difenilmetano. La flexibilidad y la resistencia al ácido sulfúrico de la membrana pueden ser una función del tipo de agentes de reticulación que se usen. Además de un poli(sulfato de vinilo), otros posibles materiales de la membrana pueden ser un poli(fosfato de vinilo) y/o otros grupos vinílicos que pueden tener afinidad para el ácido sulfúrico.

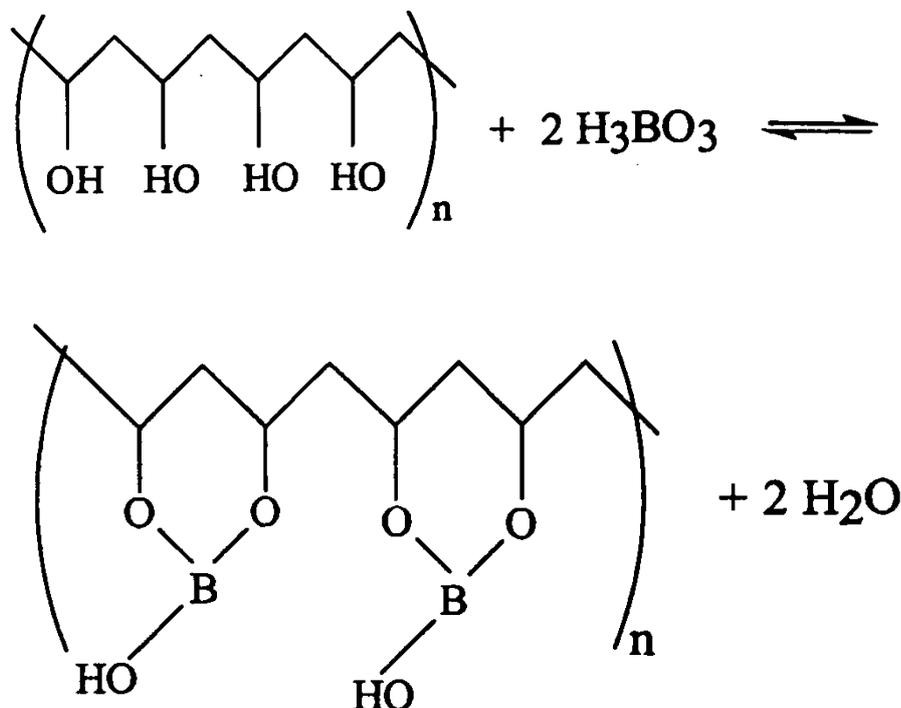
Además de la formación de un poli(sulfato de vinilo) (PVS) procedente de la reacción de un poli(alcohol vinílico) con ácido sulfúrico, se pueden usar otras membranas de polímeros modificados con oxoaniones inorgánicos. Ellas incluyen membranas de poli(fosfato de vinilo) hechas a partir de membranas de PVA de acuerdo con la siguiente reacción:



35

Además del fosfato, se puede usar también un arseniato, antimoniato o bismutato para formar un poli(arseniato de vinilo), un poli(antimoniato de vinilo) y un poli(bismutato de vinilo), respectivamente. se pueden usar también los óxidos de calcógenos tales como poli(seleniato de vinilo) y un poli(telurato de vinilo), formados a partir de la reacción de los ácidos selénico y telurico con un PVA.

- 5 Otra membrana apropiada es formada haciendo reaccionar un PVA con ácido bórico, como se muestra seguidamente



- 10 Más allá de la formación de un PVA o de un PVA modificado con un oxoanión se puede también tomar en consideración el uso de otros alcoholes polimerizados y de sus compuestos modificados con oxoaniones, aquí citados como alcoholes polimerizados modificados con oxoaniones. Ejemplos de apropiados alcoholes polimerizados incluyen un poli(alcohol propílico), un poli(alcohol butílico) y similares. Estas estructuras pueden incluir también copolímeros de alcoholes polimerizados, terpolímeros polimerizados, copolímeros de alcoholes polimerizados modificados con oxoaniones, terpolímeros de alcoholes polimerizados modificados con oxoaniones, y otros similares. Estos además podrían formar los correspondientes polímeros modificados.

- 15 La alimentación a la unidad contenedora de una membrana es transformada por la membrana en un material permeado con ácido pobre en hidrocarburos y en un material retenido con ácido rico en hidrocarburos. El material permeado con ácido pobre en hidrocarburos es luego reciclado a la alimentación de ácido fresco a la zona de extracción. El material retenido con ácido rico en hidrocarburos puede ser luego reciclado a la zona de separación o puede ser tratado para separar los hidrocarburos y el ácido gastado.

- 20 El procedimiento del invento es ilustrado adicionalmente de acuerdo con las Figuras 1 y 2. En la Figura 1 una alimentación de hidrocarburos en una conducción 10 y un ácido fresco en una conducción 12 se combinan en un extractor 14. La mezcla de los hidrocarburos y del ácido es luego conducida desde el extractor 14 a través de una conducción 16 a la zona de separación 20. En la zona de separación 20, la mezcla de los hidrocarburos y del ácido es separada en un producto de hidrocarburos pobre en nitrógeno, que es retirado a través de la conducción 22. Un ácido acuoso gastado que contiene ASO es retirado a través de la conducción 24 y conducido a la unidad 30 contenedora de una membrana. El ácido gastado es puesto en contacto con una membrana 32 para formar un material retenido con ácido rico en hidrocarburos (ASO) en un compartimiento 34 y un material permeado con ácido pobre en hidrocarburos en un compartimiento 36. El material permeado con ácido pobre en hidrocarburos es conducido a través de una conducción 42 en donde es reciclado como alimentación ácida al extractor 14. Un material retenido con ácido, rico en hidrocarburos, es retirado desde 34 a través de una conducción 44. El material retenido rico en hidrocarburos en la conducción 44, o por lo menos una porción del mismo, se puede reciclar a un dispositivo de sedimentación 20 a través de la conducción 46. En la alternativa, un material retenido rico en

hidrocarburos en la conducción 44 o por lo menos una porción del mismo se puede enviar a la regeneración del ácido.

Otra forma de realización del presente procedimiento se muestra en la Figura 2. En la Figura 2, una alimentación de hidrocarburos en una conducción 100 y un ácido fresco en una conducción 102 se combinan en un extractor 104. La mezcla de los hidrocarburos y del ácido es conducida luego desde el extractor 104 a través de una conducción 106 hasta una zona de separación 200. En la zona de separación 200, la mezcla de los hidrocarburos y del ácido es separada en un producto de hidrocarburos, pobre en nitrógeno, que es retirado a través de una conducción 202. Un ácido acuoso gastado que contiene ASO es retirado a través de una conducción 204 y conducido a una unidad 300 contenedora de una membrana. Por lo menos una porción del ácido gastado en la conducción 204 puede ser reciclada a una alimentación de ácido fresco en la conducción 102 a través de una conducción 206. El ácido gastado es puesto en contacto con una membrana 302 para formar un material retenido con ácido, rico en hidrocarburos (ASO) en un compartimiento 304 y un material permeado con ácido, pobre en hidrocarburos, en un compartimiento 306. Un material permeado con ácido, pobre en hidrocarburos, es enviado al extractor 104 a través de la conducción 402. Un material retenido rico en hidrocarburos en una conducción 404 puede ser enviado a la regeneración del ácido.

El siguiente ejemplo no limitativo sirve para ilustrar el invento.

Ejemplo 1:

Una membrana de poli(alcohol vinílico) [PVA] es formada usando el siguiente método. Un polímero de PVA fue disuelto en una solución 50/50 de dimetilsulfóxido (DMSO) y de dimetilformamida (DMF). Esta solución es mezclada con una solución de hexametil-diisocianato en una solución 50/50 de DMSO y DMF. Una delgada capa de esta solución combinada es aplicada como revestimiento sobre la parte superior de un sustrato de Gore-Tex de 0,2 micrómetros usando una cuchilla para colada. El material revestido es seguidamente reticulado a la temperatura ambiente y luego a 130°C durante 5 horas.

La membrana de PVA reticulado se usó para evaluar la regeneración del ácido sulfúrico a partir del ácido gastado para la alquilación, que contiene agua y un aceite soluble en el ácido (ASO) además del ácido. La evaluación del rendimiento de la membrana se realizó usando el procedimiento y el equipo que se muestran en la Figura 3. El ácido de alquilación gastado es conducido desde un recipiente 10 para la alimentación a través de una conducción 12 hasta una bomba 14. Un ácido gastado presurizado es conducido desde la bomba 14 a través de una conducción 16 a un intercambiador de calor 20. El intercambiador de calor 20 es conectado en un bucle con un dispositivo enfriador 24 a través de unas conducciones 22 y 26 para conseguir un control de la temperatura. Un ácido gastado procedente del intercambiador de calor 20 es luego conducido a través de la conducción 28 a la celda 30 para el ensayo de la membrana, que contiene una membrana 32 y unos compartimientos 34 y 36. El material permeado que se recoge en el compartimiento 36 es recogido a través de una conducción 38 en una celda 40 para el ensayo del material permeado. Un material retenido procedente del compartimiento 34 es reciclado a través de una conducción 42, de un regulador de contrapresión 44 y de una conducción 46 hasta el recipiente 10 para la alimentación. Los parámetros de ensayo son los siguientes: Recipiente para la alimentación – 3.000 ml; caudal de la bomba - hasta 1 gal/min (0,063 l/s) con una velocidad de funcionamiento normal de 0,63 gal/min (0,040 l/s); un intercambiador de calor con un diámetro de 1,5" (3,91 cm) y una longitud de 18,75" (47,6 cm) con un área de superficie de 2,18 ft² (2.025 cm²); un área efectiva de superficie de la membrana en uso – de 24 in² (155 cm²); y una presión máxima de funcionamiento de la celda de ensayo – de 1.000 psig (6.996 kPa).

La membrana de PVA, una vez que ha sido expuesta al ácido sulfúrico, se convierte en un material de poli(sulfato de vinilo) [PVS]. El rendimiento de la membrana de PVS es presenta en las Figuras 4, 5 y 6. La Figura 4 presenta el flujo a través de la membrana en función del tiempo. Las Figuras 5 y 6 presentan también unas concentraciones de ASO en unas corrientes de alimentación y de material permeado, respectivamente. La corriente de material permeado tenía una concentración de ASO que era aproximadamente 50 % más baja, indicando que la membrana está rechazando un 50 % del ASO. Estas características de una membrana pueden ser usadas para evaluar a las membranas destinadas a la regeneración del ácido sulfúrico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la extracción con un ácido de una alimentación de hidrocarburos que contiene contaminantes nitrogenados, que comprende: poner en contacto la alimentación de hidrocarburos con un ácido inorgánico en una zona de extracción para producir una mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido, conducir la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido a una zona de separación y separar la mezcla de hidrocarburos tratada con un ácido en unos hidrocarburos pobres en nitrógeno y en una mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, conducir la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a un primer compartimiento de una unidad contenedora de una membrana, comprendiendo dicha unidad además una membrana y un segundo compartimiento, y permear selectivamente la mezcla de los hidrocarburos y del ácido, rica en nitrógeno, a través de la membrana para dar un material permeado con ácido pobre en hidrocarburos en el segundo compartimiento y un material retenido con ácido rico en hidrocarburos en el primer compartimiento.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido inorgánico es ácido sulfúrico.
3. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la zona de extracción es un dispositivo de contacto con películas fibrosas.
4. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la zona de separación es un dispositivo de sedimentación.
5. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el dispositivo de sedimentación incluye un medio coalescedor.
6. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la membrana comprende una membrana hecha de un ionómero perfluorado.
7. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la membrana hecha de un ionómero perfluorado contiene grupos aniónicos activos.
8. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la membrana hecha de un ionómero perfluorado es un copolímero de perfluoroetileno y de perfluoro-vinil-éter.
9. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que las membranas están hechas de por lo menos uno tomado entre un poli(alcohol vinílico), un poli(sulfato de vinilo) y un poli(alcohol vinílico) modificado con un oxoanión.
10. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el oxoanión es un fosfato, arseniato, seleniato, telurato, nitrato o borato.
11. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que por lo menos una porción del material retenido con ácido rico en hidrocarburos se hace pasar a la zona de separación.
12. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que por lo menos una porción del material permeado con ácido pobre en hidrocarburos se hace pasar a la zona de extracción.
13. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el material permeado con ácido pobre en hidrocarburos se hace pasar a una segunda unidad contenedora de una membrana.
14. El procedimiento de una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se regenera por lo menos una porción del material retenido con ácido rico en hidrocarburos.

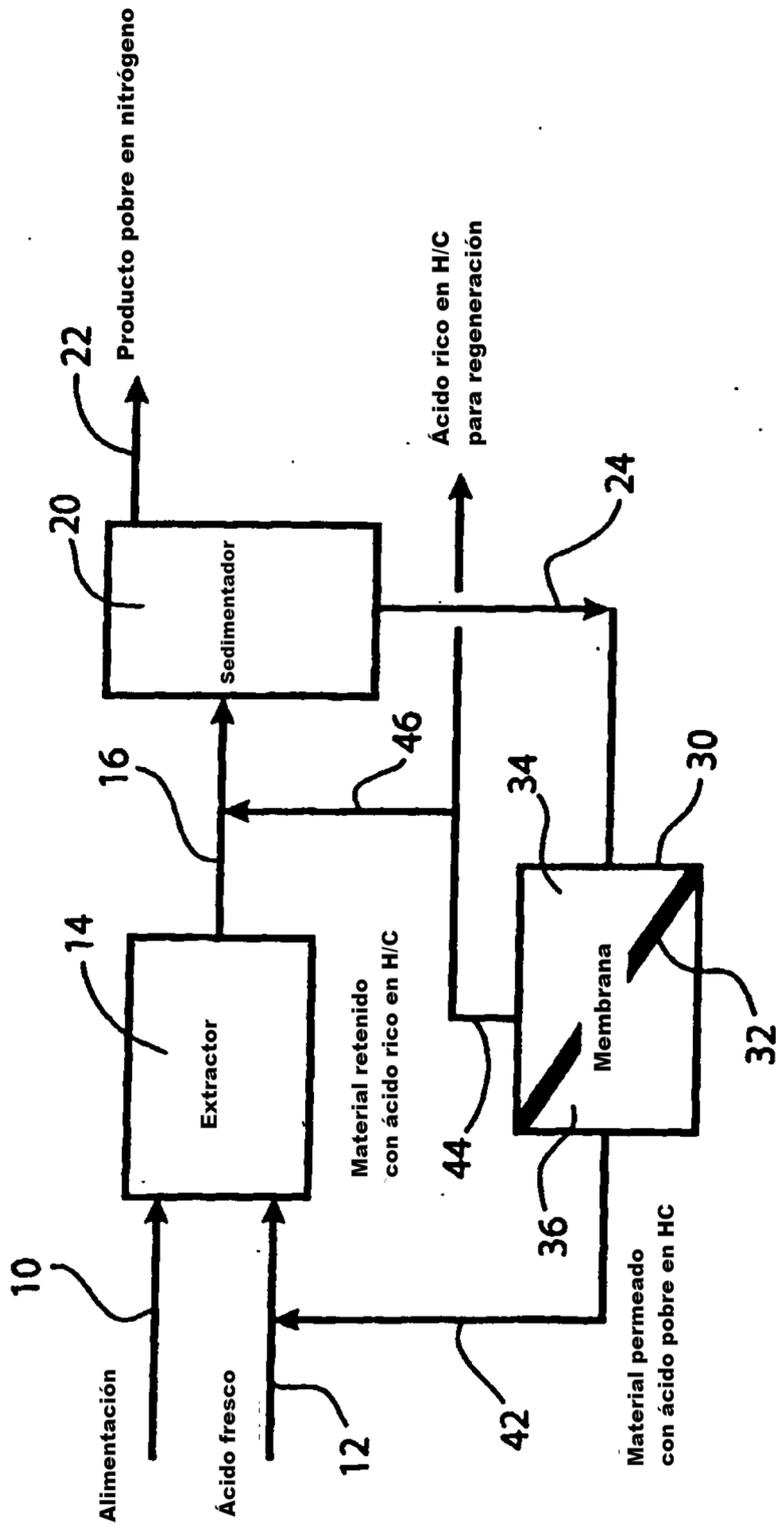


FIGURA 1

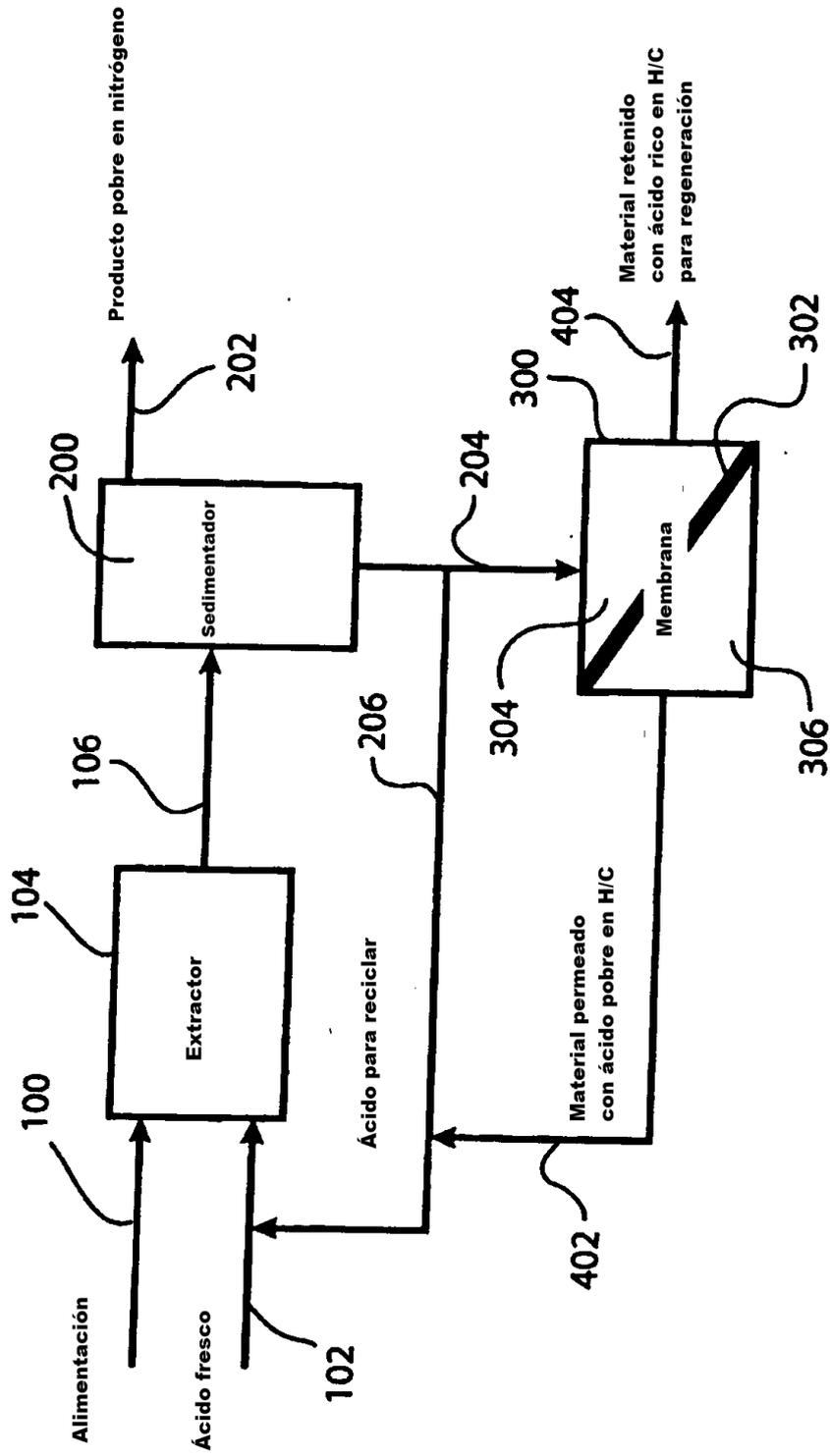


FIGURA 2

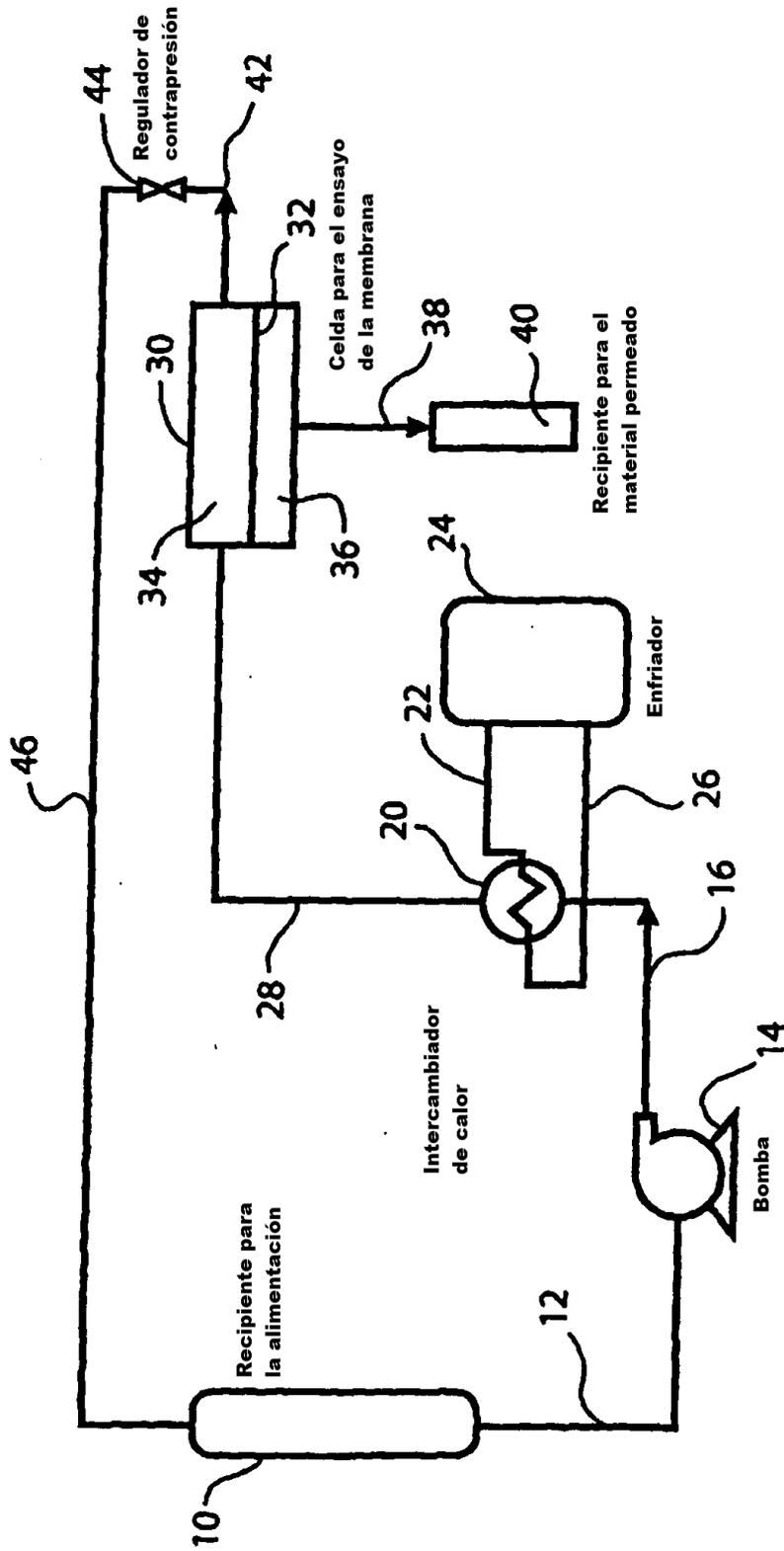


FIGURA 3

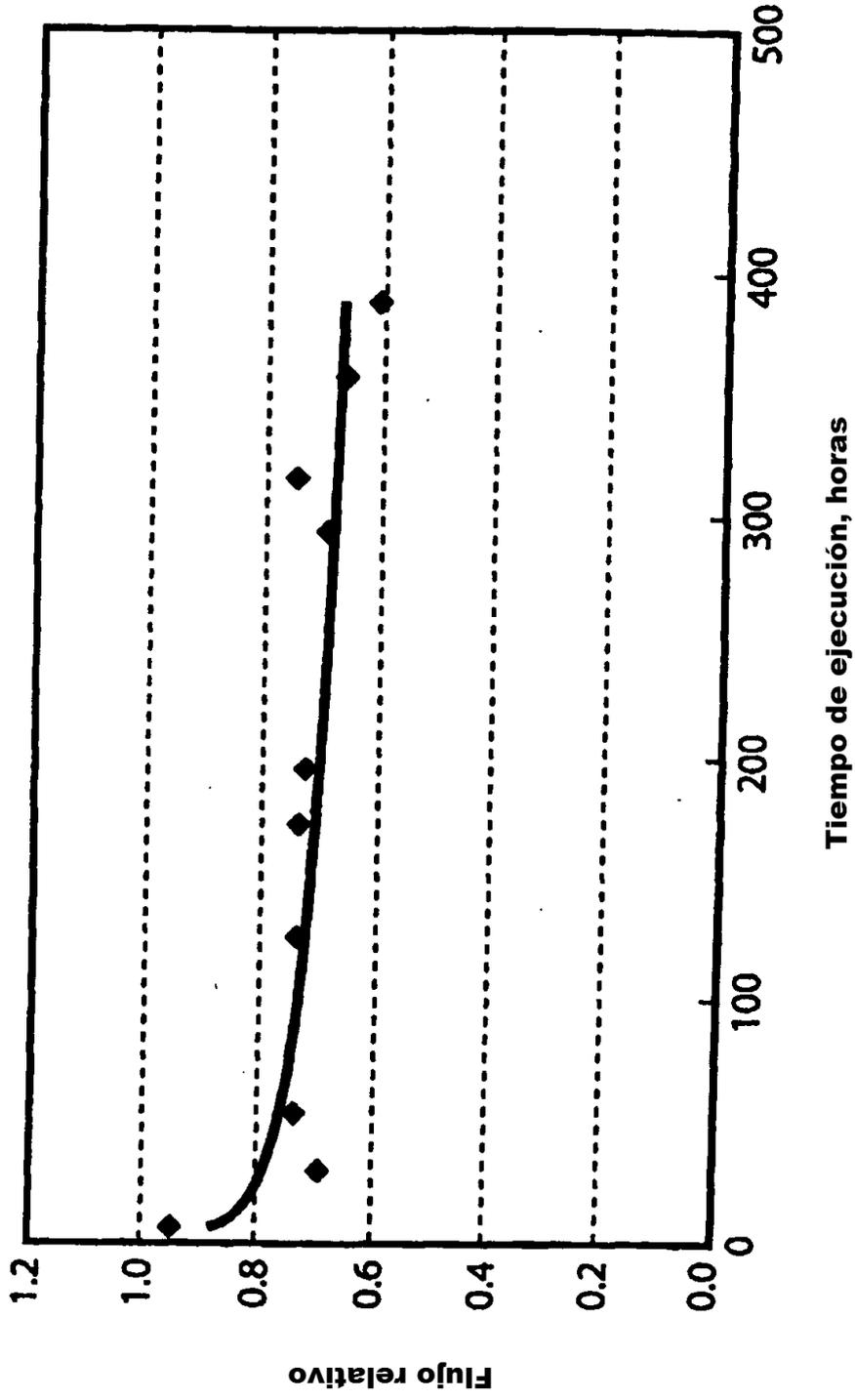


FIGURA 4

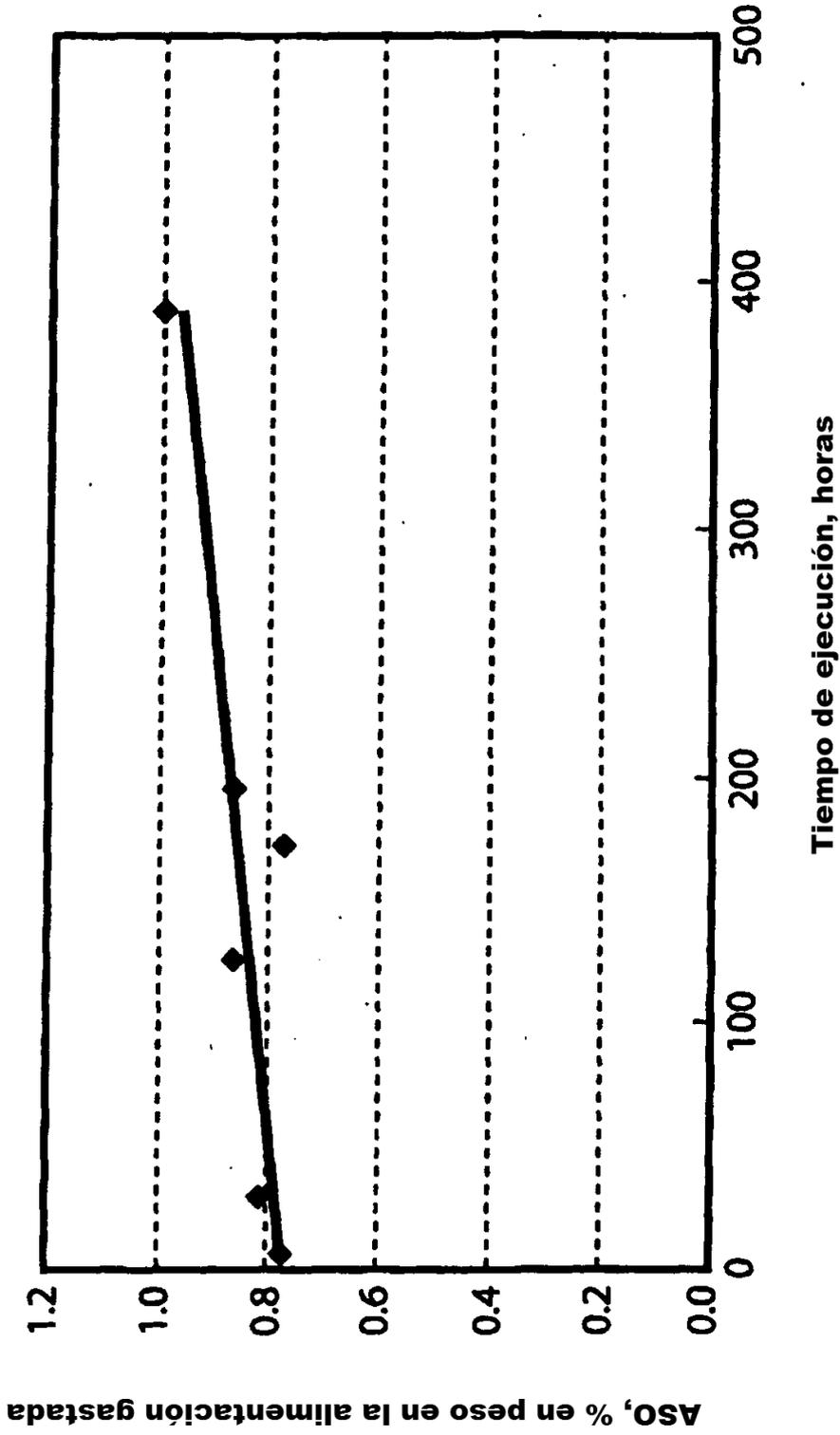


FIGURA 5

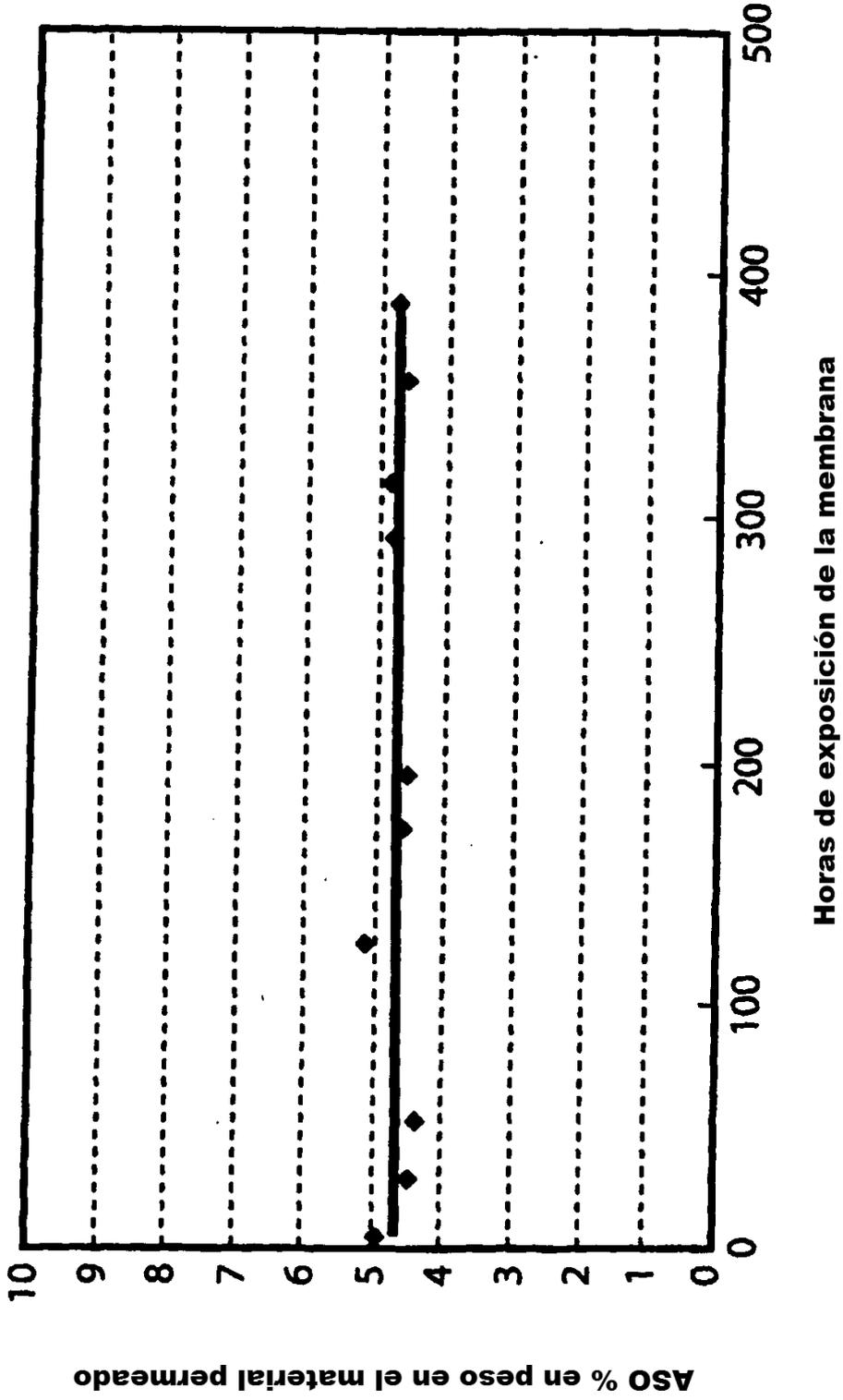


FIGURA 6