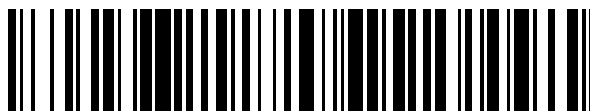


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 880**

51 Int. Cl.:

C10G 33/06 (2006.01)
B01D 17/02 (2006.01)
B01D 17/04 (2006.01)
C10G 19/02 (2006.01)
C10G 19/08 (2006.01)
C10G 27/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2008 E 08754545 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2164592**

54 Título: **Procedimiento de separación que usa la tecnología de fibra-película**

30 Prioridad:

14.06.2007 US 818300

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.06.2013

73 Titular/es:

**MERICHEM COMPANY (100.0%)
5455 OLD SPANISH TRAIL
HOUSTON, TX 77023, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, TIEJUN y
TURNER, V. KEITH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 405 880 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.

Procedimiento de separación que usa la tecnología de fibra-película.

Campo de la invención.

5 La presente invención se refiere en general a una nueva tecnología de separación que usa la alta área específica y las elevadas propiedades coalescentes de la tecnología de fibra-película para conseguir la rápida separación de dos líquidos inmiscibles. Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de separación mejorado en el que una mezcla de disulfuros y de disolución de compuesto cáustico creada durante un procedimiento para la separación de azufre y otros contaminantes de hidrocarburos, que incluyen gas licuado del petróleo ("LPG"), se separa en una corriente de disolución acuosa de compuesto cáustico para reciclar y una corriente orgánica que
10 contiene los disulfuros. La presente invención reduce significativamente los tiempos de residencia de la separación, reduciendo así los costes de los equipos y mejorando la eficiencia global del procedimiento.

Antecedentes de la invención.

15 La separación de dos líquidos inmiscibles en dos capas líquidas distintas para recuperar cada una es bien conocida en la técnica. Sin embargo, la mayor parte de los dispositivos de separación se basan principalmente en grandes depósitos que usan la gravedad y largos tiempos de residencia para conseguir la separación de fases o la formación de dos capas distintas. Alternativamente, la separación física forzada de dos líquidos se consigue usando dispositivos mecánicos complejos, tales como centrífugas, lo cual también requiere un gran aporte de energía, o usando membranas con características de permeabilidad selectiva. Con necesidades apremiantes de procedimientos más económicos que asimismo sean más compactos para conservar el espacio, es necesaria una separación más eficiente y con un equipo más pequeño.

20 La promulgación en EE.UU. de la Ley de Calidad del Aire ("Clean Air Act") de 1990 ha alcanzado su cénit en América del Norte con la exigencia de que la gasolina contenga menos que 10 ppm en peso de azufre. Desde un punto de vista práctico, esto quiere decir que normalmente la refinería tiene que hacer una gasolina que contenga menos que 5 ppm en peso para permitir la contaminación por azufre residual "adherido" a la pared de las tuberías procedente de cargas anteriores y tener en cuenta la exactitud del método de ensayo dictado por la Ley de Calidad del Aire.

25 Otra consecuencia de la Ley de Calidad del Aire de 1990 ha sido el cierre en América de las pequeñas refinerías ineficientes tal que en 2007 existían 175 refinerías frente a más de 330 en 1980. En los últimos 25 años no se ha construido ninguna nueva refinería, pero las expansiones de las refinerías y las importaciones han satisfecho la demanda de gasolina en América.

30 Las refinerías existentes también han ido utilizando operaciones más rigurosas en la Unidad de Craqueo Catalítico en Lecho Fluido para reducir la cantidad de combustible en el quemador a la vez que se producía gasolina adicional de mayor octanaje y se aumentaba la producción de olefinas. Estas olefinas son propano/propileno y butano/isobutano/isobutileno. Estas son las materias primas para la siguiente etapa de procesado la cual es una unidad de alquilación. Algunas refinerías alquilan amilenos (penteno) dependiendo de sus modelos económicos.

35 La mayor parte de las refinerías usan una unidad de alquilación de HF (ácido fluorhídrico) o de ácido sulfúrico para alquilar butilenos mixtos o propilenos y butilenos mixtos. La alquilación es un proceso en el que el isobutano reacciona con la olefina para formar una parafina de cadena ramificada. Puesto que el azufre es perjudicial para el procedimiento de alquilación, en la mayor parte de las refinerías existe un sistema de tratamiento con disolución de compuesto cáustico para extraer los metil y etil mercaptanos fácilmente extractables y los más difíciles propil mercaptanos de la corriente mixta de compuestos olefínicos y gas licuado de petróleo ("LPG").

40 Típicamente, para el tratamiento con disolución de compuesto cáustico se emplean equipos de contacto líquido-líquido y en algunos casos equipos de contacto de fibra-película como se describe en las patentes de EE.UU. n°s 3.758.404; 3.977.829 y 3.992.156. Para conservar el compuesto cáustico siempre se emplea un regenerador de compuesto cáustico. Un típico esquema de flujo del procedimiento para tratar LPG implica un primer tratamiento con disolución de compuesto cáustico usando al menos un equipo de contacto líquido-líquido para extraer de la alimentación de LPG los contaminantes derivados de azufre, típicamente mercaptanos, el cual genera una disolución "agotada" de compuesto cáustico que es rica en mercaptanos o denominada corriente de compuesto cáustico enriquecida, separar el LPG en el equipo de contacto, oxidar la corriente de compuesto cáustico enriquecida para
45 convertir los mercaptanos en disulfuros (típicamente denominada aceite de disulfuros ("DSO")) lo cual genera una disolución "oxidada" de compuesto cáustico, y a continuación usar un separador por gravedad para separar el DSO de la disolución oxidada de compuesto cáustico. En algunos casos se usa un lecho de carbón granular en unión con el dispositivo de sedimentación por gravedad, como agente de coalescencia para ayudar más a la separación del DSO de la disolución oxidada de compuesto cáustico. Una vez separado el DSO, la disolución de compuesto cáustico regenerada puede entonces reciclarse y mezclarse con disolución de compuesto cáustico recién preparada de nueva aportación y usarse en los equipos de contacto líquido-líquido para tratar la alimentación de LPG.
50
55

El documento US 4.875.997 describe un procedimiento para tratar hidrocarburos que contienen mercaptanos, en el cual una mezcla de hidrocarburos, disulfuros y una disolución acuosa alcalina se separa por gravedad en una zona de sedimentación.

5 En el documento US 4.666.689, se usan equipos de contacto líquido-líquido tipo fibra-película en un procedimiento mediante el cual la oxidación de los mercaptanos contenidos en una corriente alcalina agotada y la extracción de los disulfuros resultantes de la disolución alcalina se producen simultáneamente dentro de una única zona que contiene una pluralidad de fibras.

10 Como se mencionó, el uso de dispositivos de sedimentación por gravedad en los procedimientos de la técnica anterior está plagado por el requisito de largos tiempos de residencia, especialmente cuando se aplican a la separación de DSO de una disolución oxidada de compuesto cáustico. Además, los sedimentadores por gravedad de la técnica anterior son equipos relativamente grandes. Asimismo, los dispositivos de separación forzada, tales como las centrifugas, son dispositivos mecánicos complejos que requieren un gran aporte de energía para funcionar. La presente invención resuelve ahora los problemas encontrados en los equipos de separación de la técnica anterior cuando separan DSO de disoluciones de compuestos cáusticos. La presente invención utiliza dos nuevas mejoras que pueden emplearse separadamente o en combinación. La primera implica el uso de la tecnología fibra-película, la cual típicamente sólo se encuentra en aplicaciones de contacto líquido-líquido, y la segunda implica el uso de inyección de disolventes antes de la oxidación de la disolución agotada de compuesto cáustico. El procedimiento de la presente invención también puede usar una etapa de pulido después de la separación del DSO para separar más DSO residual de la disolución oxidada de compuesto cáustico. Los tiempos de residencia muy reducidos y la reducción del tamaño del equipo se traducen en un método extremadamente económico de separación de compuestos derivados de azufre de LPG y, consecuentemente, se minimizan los costes de la inversión y de operación. Éstas y otras ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción de la invención, más detallada.

Compendio de la invención.

25 Como se mencionó, la presente invención se refiere a un procedimiento de separación mejorado para separar una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles usando la tecnología fibra-película, y se usa en la separación de DSO y otros hidrocarburos de una disolución de compuesto cáustico. La presente invención consigue tiempos de residencia para la separación muchas veces más rápidos que en los sedimentadores por gravedad convencionales tanto si tales sedimentadores convencionales usan un equipo de coalescencia de lecho de carbón como si no. Por otra parte, los presentes inventores han encontrado que usando una pequeña cantidad de disolvente añadida antes de la etapa de oxidación se mejora más la eficacia de la separación respecto a la tecnología convencional de sedimentadores por gravedad.

30 Aunque es bien conocido el uso de la tecnología fibra-película en aplicaciones para equipos de contacto líquido-líquido en las que dos líquidos inmiscibles se ponen en contacto uno con otro para potenciar la transferencia de masa de ciertos compuestos, la técnica no ha reconocido que la tecnología fibra-película es capaz de realizar una separación real de dos líquidos inmiscibles alimentados como una mezcla en una única corriente. Esto es a pesar del hecho de que la tecnología fibra-película ha sido comercializada durante más de 35 años aunque la necesidad de un procedimiento de separación eficiente y mejorado ha existido desde hace mucho tiempo. Asimismo, los presentes inventores no son conscientes del uso de la tecnología fibra-película en separación porque las fibras no proporcionan la selectividad resultante de la restricción física del tamaño como en la tecnología de membranas, ni de la separación física forzada mediante un gran aporte de energía tal como en la tecnología de centrifugas. En su lugar, la presente invención utiliza fibras con gran área específica para formar películas líquidas finas dentro de las cuales se consigue un efecto coalescente debido a la longitud a recorrer drásticamente restringida.

35 Cuando se usa en la presente memoria, aceite de disulfuros o DSO incluye una mezcla de posibles disulfuros, que incluyen disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo, disulfuro de metilo y etilo y disulfuros superiores. Asimismo, el término mercaptano incluye cualquiera de una clase de compuestos organosulfurados que son similares a los alcoholes y fenoles pero que contienen un átomo de azufre en lugar del átomo de oxígeno. Los compuestos que contienen -SH como grupo principal directamente unido al átomo de carbono se denominan 'tioles'.

40 La presente invención implica la separación de al menos dos líquidos inmiscibles que comprenden DSO y una disolución de compuesto cáustico. Esta mezcla se alimenta como una única corriente a un dispositivo de separación en el que la corriente única entra en contacto con un haz de fibras de alta área específica. Cuando la mezcla entra en contacto y fluye a lo largo de las numerosas fibras individuales, se forma una película fina de líquido alrededor de cada fibra y se consigue un efecto coalescente debido a la longitud a recorrer drásticamente reducida dentro de la película de líquido. En unión con el área específica excepcionalmente alta de las películas de las fibras, los dos líquidos se separan rápidamente uno de otro y forman dos capas distintas en una zona de recogida en el fondo del dispositivo de separación. Las dos capas distintas, una capa inferior que comprende el líquido de mayor densidad y una capa superior que comprende el líquido de menor densidad, permiten que cada una sea extraída separadamente del dispositivo de separación. Sorprendentemente, como resultado de usar la tecnología fibra-película los presentes inventores han encontrado que los tiempos de residencia se reducen mucho, en un orden de magnitud en comparación con los equipos convencionales de separación por gravedad. Los presentes inventores creen que esto es causado por la mayor área específica interfacial en comparación con un separador de gravedad

convencional (CGS), incluso en circunstancias en las que el CGS usa un lecho de carbón como equipo de coalescencia.

La presente invención se usa en procedimientos para separar contaminantes derivados de azufre de LPG y otras corrientes de hidrocarburos en los que una corriente de disolución de compuesto cáustico enriquecida que contiene compuestos tipo mercaptanos se alimenta a un dispositivo de oxidación; los compuestos tipo mercaptanos se oxidan para formar DSO con un grado de conversión de 90% o mayor en presencia de un gas que contiene oxígeno, lo cual da lugar a la formación de una mezcla de DSO, disolución de compuesto cáustico y gas; esta mezcla se alimenta como una corriente única a un dispositivo de separación en el que la mezcla entra en contacto con un haz de fibras-películas; el DSO se separa de la disolución de compuesto cáustico dentro del dispositivo de separación formando dos capas líquidas distintas en una zona de recogida en el fondo del dispositivo de separación, en el que la capa inferior comprende una fase de disolución de compuesto cáustico y la capa superior comprende DSO; y el DSO se separa del dispositivo de separación extrayendo una porción de la capa superior y la disolución de compuesto cáustico se separa del dispositivo de separación extrayendo una porción de la capa inferior.

Aunque la técnica ha reconocido que para separar agua (o una disolución acuosa) de hidrocarburos puede usarse la sedimentación por gravedad, esas técnicas de separación de la técnica anterior requieren típicamente el uso de uno o más equipos de contacto líquido-líquido aguas debajo del CGS en los que se usa un flujo de disolvente para lavar la disolución oxidada de compuesto cáustico separada para extraer el DSO residual hasta concentraciones aceptables para que la disolución de compuesto cáustico sea adecuada para reciclar a la sección primaria de equipos de contacto líquido-líquido en la que se alimentan los hidrocarburos contaminados, tales como LPG. La presente invención reemplaza tanto el CGS como los equipos de contacto líquido-líquido aguas abajo por un único dispositivo de separación tipo fibra-película. Como se mencionó, es bien conocido el uso de la tecnología fibra-película en aplicaciones de equipos de contacto líquido-líquido; sin embargo, los presentes inventores no son conscientes de que exista ninguna tecnología fibra-película para realizar la separación de dos líquidos inmiscibles. La presente invención tampoco requiere la adición de ningún disolvente para efectuar la separación del DSO de la disolución oxidada de compuesto cáustico. Único de la presente invención es el requisito de sólo una única corriente que contenga una mezcla de los líquidos inmiscibles que son alimentados al dispositivo de separación que contiene el haz de fibras. No se necesita ninguna corriente de proceso adicional para efectuar la separación. En una aplicación específica del procedimiento de la presente invención, los presentes inventores fueron capaces de separar DSO de la disolución oxidada de compuesto cáustico por debajo de 5 ppm en la disolución de compuesto cáustico. La presente invención también encontrará utilidad en aplicaciones de procesos inversos en las que se usa una disolución acuosa ácida para extraer compuestos básicos de un líquido, tal como un líquido basado en hidrocarburos. El único factor importante es que al menos dos líquidos inmiscibles estén en una mezcla que se alimenta como una corriente única al dispositivo de separación tipo fibra-película.

Estos y otros objetos serán evidentes a partir de la descripción detallada de la realización preferida contenida a continuación.

Breve descripción de los dibujos.

La figura 1 ilustra esquemáticamente una posible realización del procedimiento de la presente invención que usa la tecnología fibra-película para separar DSO de la disolución de compuesto cáustico, en la que se añade una pequeña corriente de disolvente antes de la etapa de oxidación.

La figura 2 es una representación gráfica que muestra la efectividad de la presente invención comparada con un equipo de separación por gravedad convencional.

Descripción detallada de realizaciones preferidas.

Como se especificó, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la separación de al menos dos líquidos inmiscibles en una mezcla usando la tecnología de fibra-película. Específicamente, la presente invención se refiere a un tratamiento de hidrocarburos, tales como LPG, con una disolución de compuesto cáustico para separar contaminantes, tales como compuestos derivados del azufre, que son perjudiciales para los procesos aguas abajo. En particular, la presente invención reemplaza los sedimentadores por gravedad convencionales o las tecnologías con equipos de separación forzada, tales como centrifugas, por un depósito de separación que emplea la tecnología fibra-película de alta área específica para separar contaminantes derivados de azufre oxidado de la disolución de compuesto cáustico. Este nuevo uso de la tecnología fibra-película reduce drásticamente el tiempo de residencia típicamente necesario para la separación en un orden de magnitud. Además, los presentes inventores han encontrado que la adición de una pequeña corriente de disolvente en el, o aguas arriba del, equipo de oxidación mejora adicionalmente la eficacia de la separación aguas abajo cuando se usa la tecnología fibra-película.

La figura 1 ilustra una realización de la invención en la que una alimentación de LPG, contaminada con compuestos tipo mercaptanos, por ejemplo etil mercaptano, se alimenta vía la línea 1 a una sección 3 de tratamiento con disolución de compuesto cáustico. El diseño específico de la sección de tratamiento con disolución de compuesto cáustico no es crítico en la presente invención; sin embargo, un diseño preferido incluye equipos de contacto en etapas que operan en una configuración en contracorriente, con una configuración más preferida que usa equipos de

contacto líquido-líquido tipo fibra-película. Éstas, así como otras configuraciones de los equipos de contacto, son bien conocidas por los expertos en la técnica. La disolución de compuesto cáustico empobrecida se alimenta vía la línea 5 a la sección 3 de tratamiento con equipos de contacto en la que se mezcla con LPG introducido vía la línea 1. La disolución de compuesto cáustico usada en la presente invención puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica de endulzar hidrocarburos, que incluyen disoluciones que comprenden NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, amoníaco, extracción de ácidos orgánicos, o sus mezclas. Preferiblemente, la disolución de compuesto cáustico comprende disoluciones acuosas de hidróxido de potasio y disoluciones acuosas de hidróxido de sodio que tienen una concentración de aproximadamente 1% a aproximadamente 50%, más preferiblemente de aproximadamente 3% a aproximadamente 25%, aún más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 20%, en peso de hidróxido alcalino.

Sustancialmente, el LPG exento de azufre se separa del equipo de la sección 3 de equipos de contacto vía la línea 7 y se usa en procedimientos subsiguientes, por ejemplo, en una unidad de alquilación. Mediante sustancialmente exento de azufre se quiere decir que el LPG tiene una concentración de azufre de < 150 ppm de azufre total, preferiblemente < 20 ppm de azufre total y más preferiblemente < 10 ppm de azufre total. La disolución de compuesto cáustico de la sección 3 de equipos de contacto es una disolución de compuesto cáustico enriquecida que se separa vía la línea 9. La disolución de compuesto cáustico enriquecida contiene los mercaptanos y otros contaminantes derivados de azufre extraídos de la alimentación de LPG.

La disolución de compuesto cáustico enriquecida de la sección de tratamiento con disolución de compuesto cáustico se alimenta a continuación al equipo 10 de oxidación. Como con los equipos de contacto líquido-líquido, el diseño exacto del equipo de oxidación no es crítico para la presente invención y puede usarse cualquier número de diseños de equipos de oxidación, tales como equipos de oxidación con burbujas de aire, tecnología no catalítica con empaquetamientos sólidos y tecnologías con catalizadores sólidos. Un equipo de oxidación preferido es uno que contiene un lecho sólido de catalizador, preferiblemente un catalizador que contiene un metal activo, tal como cobalto, impregnado sobre un soporte sólido, por ejemplo, carbón activado. Un catalizador mucho más preferido es uno comercialmente vendido por Merichem Company con el nombre comercial ARITM-120L. En una realización alternativa de la presente invención, se introduce en el equipo 10 de oxidación un pequeño volumen de la corriente 11 de disolvente junto con la corriente de disolución de compuesto cáustico enriquecida. Esta corriente de disolvente puede mezclarse con la disolución de compuesto cáustico enriquecida antes de que entre en el equipo de oxidación o inyectarse como una corriente separada en el equipo de oxidación. El disolvente puede ser cualquier hidrocarburo ligero que asista en la separación aguas abajo del DSO de la disolución de compuesto cáustico después de la oxidación. En la presente invención puede usarse como disolvente cualquier hidrocarburo relativamente ligero o mezcla de tales hidrocarburos; sin embargo, los disolventes preferidos incluyen nafta y queroseno. Aunque no se conoce específicamente el mecanismo exacto de cómo el disolvente mejora la separación de DSO de la disolución oxidada de compuesto cáustico, una teoría es que la solubilidad del DSO en el disolvente es mucho mayor que en la disolución de compuesto cáustico, diferencial de solubilidad que proporciona la fuerza impulsora extractiva. Este efecto es además magnificado llevando a cabo el procedimiento en un dispositivo tipo fibra-película que proporciona una mayor área específica interfacial. La cantidad de disolvente, basada en el porcentaje en volumen de la alimentación de disolución de compuesto cáustico enriquecida, inyectada en el equipo de oxidación, bien con la disolución de compuesto cáustico enriquecida o bien separadamente, no es especialmente crítica para la presente invención en tanto y cuanto se use una cantidad mínima para mejorar la eficacia de la separación aguas abajo. Como se mencionó, sólo se necesita un pequeño volumen de disolvente, con un intervalo preferido de inyección mínima de disolvente de aproximadamente 0,1% en volumen a aproximadamente 10,0% en volumen, preferiblemente de aproximadamente 0,5% en volumen a aproximadamente 5,0% en volumen, de la alimentación de disolución de compuesto cáustico enriquecida vía la línea 9.

Además de las alimentaciones de disolución de compuesto cáustico enriquecida y de disolvente al equipo de oxidación, se introduce en el equipo de oxidación vía la línea 12 aire u otro(s) gas(es) que contiene(n) oxígeno. La cantidad de gas que contiene oxígeno añadida al equipo de oxidación es suficiente para conseguir una oxidación superior al 95% de los compuestos tipo mercaptanos originalmente presentes en el LPG a compuestos tipo disulfuros, mucho más preferiblemente una oxidación superior al 99%. Un intervalo preferido de condiciones de operación en el equipo de oxidación incluye una temperatura de aproximadamente 23,9°C a aproximadamente 93,3°C, y un caudal de disolución de compuesto cáustico tan alto como 10 LHSV, pero preferiblemente de aproximadamente 37,8°C a aproximadamente 65,5°C y menos que 5 LHSV. La presión de operación del procedimiento de la presente invención no es crítica en tanto y cuanto mantenga las corrientes del procedimiento en estado líquido.

El efluente procedente del equipo 10 de oxidación, o la disolución oxidada de compuesto cáustico, la cual es una mezcla de compuesto cáustico y DSO, se separa vía la línea 13 del equipo 10 de oxidación y se pasa al separador 14 en el que el DSO se separa de la disolución de compuesto cáustico usando la tecnología de fibra-película. El separador 14 puede ser cualquier dispositivo que use una columna de fibras fuertemente empaquetadas y que proporcione una gran área específica. Como se mencionó, tal tecnología de fibra-película ha sido usada en el pasado en equipos de contacto líquido-líquido para facilitar la transferencia de materia de compuestos químicos de un líquido a otro, pero hasta donde alcanza el conocimiento de los presentes inventores nunca ha sido empleada solamente con el fin de separar una mezcla de dos o más líquidos inmiscibles. El diseño de estos equipos de

contacto líquido-líquido de fibra-película ha sido descrito en varias referencias, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n°s 3.758.404, 3.992.156, 4.666.689, 4.675.100 y 4.753.722. La presente invención es la primera que utiliza la tecnología de fibra-película en una aplicación de separación. Los presentes inventores no la están usando como un equipo de contacto líquido-líquido para transferir materia. Por consiguiente, sólo se necesita alimentar una única corriente de alimentación a los haces de fibras de alta superficie específica. En la aplicación específica ilustrada en la Fig. 1, la mezcla comprende disolución oxidada de compuesto cáustico que contiene DSO y gases residuales. Esta mezcla se alimenta vía la línea única 13 al separador 14. La disolución oxidada de compuesto cáustico con DSO y gases entra por la parte superior del haz de fibras 20 que comprende fibras sustancialmente alargadas montadas en una envoltura y contenidas dentro de un conducto. Este conducto está equipado con una brida de entrada y un medio de distribución de fluidos para distribuir por las fibras la disolución oxidada de compuesto cáustico con DSO procedente de la línea 13. Las fibras del separador 14 se seleccionan del grupo que consiste en, pero no se limita a, fibras de vidrio, fibras de polímeros, fibras de grafito y fibras de carbono que reúnan dos criterios: (1) el material de las fibras tiene que ser preferencialmente humectado por la mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles; y (2) las fibras tienen que ser de un material que no contamine el procedimiento o sea destruido por él, tal como por corrosión.

Durante la operación del separador 14 se forman dos capas en el fondo del depósito colector 21; una capa inferior 23 que comprende disolución de compuesto cáustico regenerada y una capa superior 22 que comprende DSO separado. La Fig. 1 también ilustra una realización alternativa en la que una pequeña corriente de disolvente se añadió aguas arriba del equipo 10 de oxidación. Cuando se usa esta alternativa, el disolvente añadido se separa junto con el DSO en la capa superior 22. Los gases de salida se separan de la parte superior del depósito colector 21 a través de la línea 15. La envoltura y las fibras del haz de fibras se extienden parcialmente dentro de los confines del separador 14, siendo el posicionamiento del extremo aguas abajo del haz de fibras dentro del depósito colector 21 tal, que el extremo aguas abajo está dentro de la capa inferior 23. El DSO más el disolvente en la capa superior 22 se separan del depósito separador 14 vía la línea 16 y se envían a almacenar o a un procesado posterior.

El tiempo de residencia dentro del separador 14 se selecciona para conseguir la máxima separación del DSO de la fase de disolución de compuesto cáustico, siendo la concentración diana 5 ppm o menos. Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que el uso de la tecnología de fibra-película, con y sin el disolvente añadido, disminuye mucho el tiempo de residencia requerido en un orden de magnitud en comparación con un dispositivo convencional de sedimentación por gravedad. Como se explica más completamente en los ejemplos siguientes, el uso de la tecnología de fibra-película reduce el tiempo de residencia de aproximadamente 90 minutos en un sedimentador por gravedad a menos que 5 minutos en un separador tipo fibra-película de la presente invención. Como se explicó anteriormente, la adición de disolvente mejora adicionalmente la eficacia de la separación como se muestra mediante el gráfico descrito en los siguientes ejemplos.

La velocidad de separación de la disolución de compuesto cáustico en la capa inferior 23 vía la línea 17 se ajusta para mantener el tiempo de residencia correcto necesario para conseguir concentraciones de DSO en esta capa de 5 ppm o menos, medidas como azufre. La disolución de compuesto cáustico separada en la corriente 17 puede purificarse más en una unidad 24 de pulido, para asegurar que contenido de DSO sea menor que 5 ppm. Varios procedimientos de pulido son bien conocidos en la técnica, la mayoría de los cuales implican la tecnología de contacto líquido-líquido. La disolución final purificada de compuesto cáustico se separa a continuación del depósito 24 como una disolución de compuesto cáustico empobrecida y se recicla vía la línea 5 a la sección 3 de tratamiento con disolución de compuesto cáustico.

Ejemplo.

Para demostrar la eficacia sorprendente e inesperada de nuestra invención, se realizó un ensayo de laboratorio para comparar un sedimentador convencional por gravedad (CGS) con el separador de fibra-película de la presente invención. Para oxidar una disolución de compuesto cáustico enriquecida que contenía aproximadamente 7000 ppm de azufre de etil mercaptano hasta un valor de conversión superior a 99% se usó un equipo de oxidación de 2,54 cm de diámetro cargado con catalizador sólido ARI-120L a una temperatura de aproximadamente 51,7°C, LHSV de 4,0 y contrapresión manométrica de 1,72 bar. El aire se inyectó a aproximadamente 300 mL/min. En ensayos separados se inyectó queroseno en el equipo de oxidación a un caudal de aproximadamente 1,5 mL/min.

El efluente procedente del equipo de oxidación que contiene aproximadamente 7000 ppm de azufre en el DSO como disulfuro de dietilo se alimentó en primer lugar a un CGS de 7,62 cm de diámetro y se dejó que sedimentara por gravedad. Después de un tiempo de residencia de 5 y 90 minutos, la concentración de DSO en la disolución de compuesto cáustico cayó hasta aproximadamente 76 y 6 ppm, respectivamente (figura 2).

A continuación, el CGS se reemplazó por un separador de fibra-película, fibras que proporcionaban un área específica extremadamente grande. El separador de fibra-película contenía 150 fibras metálicas en una envoltura colocada dentro de un conducto de 0,95 cm de diámetro. Esta misma disposición se usó cuando se realizó la inyección de disolvente en el equipo de oxidación.

El gráfico mostrado en la figura 2 muestra la comparación del separador de fibra-película con el CGS. Con el CGS, la disolución de compuesto cáustico contenía 76 ppm de DSO a un tiempo de residencia de 5 minutos.

Sorprendentemente, el separador de fibra-película de la presente invención dio un contenido de DSO en la disolución de compuesto cáustico de sólo 12 ppm al mismo tiempo de residencia de 5 minutos.

5 En la Fig. 2 también se muestra el efecto de añadir al equipo de oxidación 5% en volumen de disolvente (como queroseno). La inyección de disolvente combinada con la separación con la tecnología de fibra-película redujo el contenido de DSO a 4 ppm a un tiempo de residencia de 5 minutos.

REIVINDICACIONES.

1. Un procedimiento para separar compuestos tipo mercaptanos de una corriente de disolución de compuesto cáustico enriquecida, que, en combinación, comprende:
 - 5 a) Alimentar a un equipo de oxidación 10 una corriente de disolución de compuesto cáustico enriquecida que contiene compuestos tipo mercaptanos;
 - b) Oxidar los compuestos tipo mercaptanos a aceite de disulfuros (DSO) con un grado de conversión de 90% o mayor en presencia de oxígeno y formar una mezcla de dos líquidos inmiscibles que comprenden DSO y disolución de compuesto cáustico;
 - 10 c) Separar del equipo de oxidación 10 la mezcla formada en la etapa b) e introducir vía una única línea 13 sólo una única corriente que contiene la mezcla en un dispositivo de separación 14 en el que la mezcla entra en contacto con la parte superior de un haz de fibras 20; y
 - 15 d) Separar el DSO de la disolución de compuesto cáustico dentro del dispositivo de separación 14 dejando que la mezcla entre en contacto y fluya hacia abajo por las numerosas fibras 20 individuales para de este modo formar una película fina de líquido alrededor de cada fibra y conseguir un efecto coalescente para formar en una zona colectora 21 dos capas de líquido distintas, una capa inferior 23 que comprende una fase de disolución de compuesto cáustico y una capa superior 22 que comprende una fase de DSO.
- 20 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende alimentar a un equipo de oxidación tanto una corriente de disolución de compuesto cáustico enriquecida que contiene compuestos tipo mercaptanos como una corriente de disolvente; y la etapa b) comprende oxidar los compuestos tipo mercaptanos a aceite de disulfuros (DSO) y formar una mezcla que comprende DSO, disolución de compuesto cáustico y disolvente.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la corriente de disolución de compuesto cáustico enriquecida que contiene compuestos tipo mercaptanos es oxidada poniendo en contacto la corriente con un lecho sólido que contiene un catalizador metálico soportado.
4. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la corriente de disolución de compuesto cáustico procedente del dispositivo de separación es alimentada a un procedimiento 24 de pulido para separar cualquier cantidad traza de DSO no separada en el dispositivo de separación y otros compuestos sulfurados residuales.
- 30 5. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que un gas que contiene oxígeno es suministrado al equipo de oxidación y cualquier gas residual se separa como gas de salida en el dispositivo de separación.
6. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende separar la fase de DSO del dispositivo de separación extrayendo la capa superior.
7. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende separar la fase de disolución de compuesto cáustico del dispositivo de separación extrayendo la capa inferior.
- 35 8. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende separar la fase de DSO del dispositivo de separación extrayendo la capa superior y separar la fase de disolución de compuesto cáustico del dispositivo de separación extrayendo la capa inferior.
- 40 9. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el disolvente alimentado al equipo de oxidación es menos que 10% en volumen de la disolución de compuesto cáustico enriquecida que se alimenta al equipo de oxidación.
10. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el disolvente alimentado al equipo de oxidación se separa con el DSO en la capa superior.

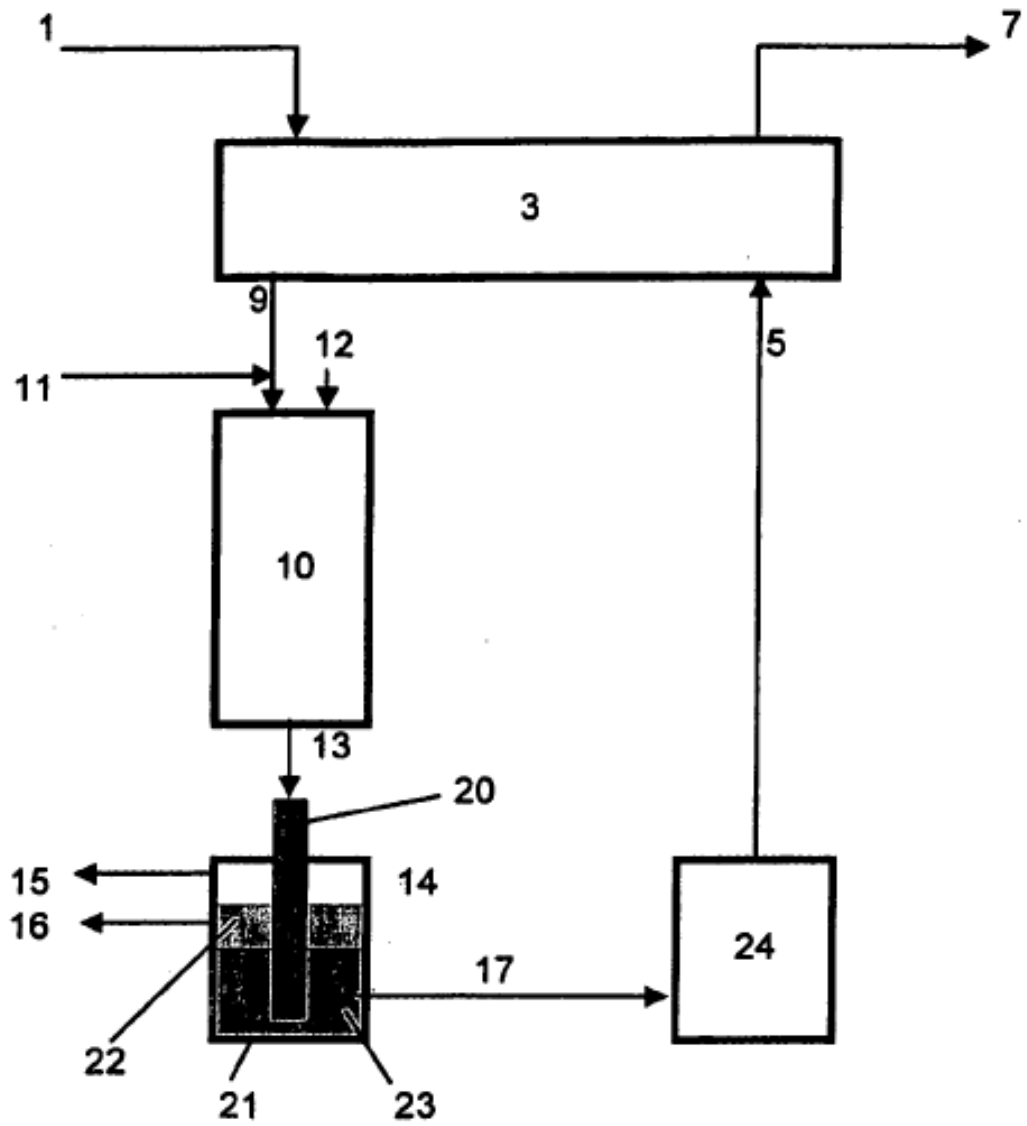


FIGURA 1

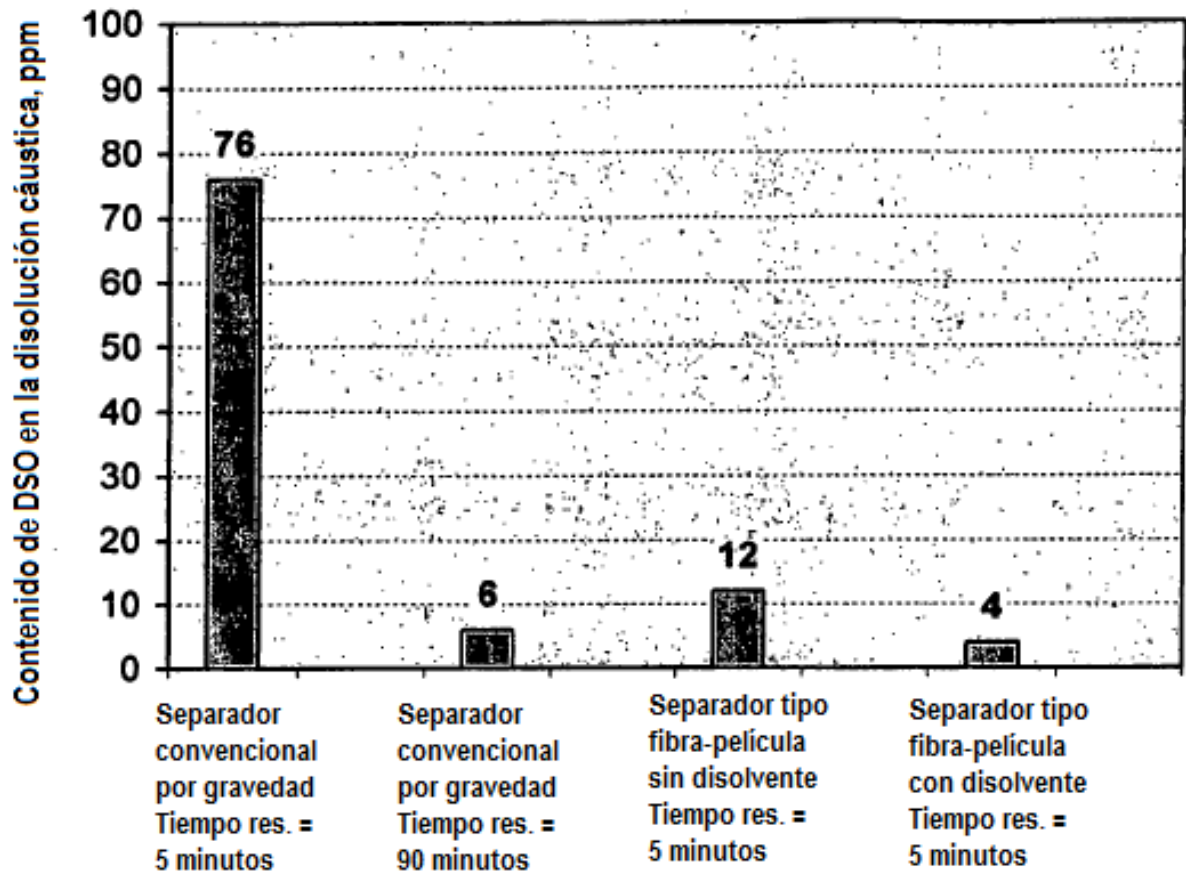


FIGURA 2