

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 018**

51 Int. Cl.:

C10G 25/00 (2006.01)

C10G 25/12 (2006.01)

C10G 27/04 (2006.01)

C10G 53/08 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2003 E 03816440 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 1609842**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de un medio líquido**

30 Prioridad:

28.03.2003 EA 200300311

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

17.03.2014

73 Titular/es:

**21ST CENTURY TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
11755 WILSHIRE BOULEVARD, 9TH FLOOR
LOS ANGELES, CA 90025, US**

72 Inventor/es:

BEREZUTSKIY, VLADIMIR MIHAILOVICH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 449 018 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 para la purificación de un medio líquido

5 La presente invención se refiere a la separación y eliminación de impurezas contenidas en líquidos, a saber, compuestos o sustancias químicas, cuya presencia no es deseable en los líquidos. Tal como se utiliza en esta descripción, el término "medio líquido" se debe comprender con el significado de hidrocarburos, líquidos que contienen carbón o soluciones acuosas.

10 Antecedentes de la invención

15 La invención se refiere tanto a un procedimiento para el tratamiento de agua contaminada, petróleo en bruto, hidrocarburos y flujos de líquidos carbonados, en general, y más particularmente a un procedimiento para la eliminación selectiva de metales, compuestos de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos de azufre, compuestos aromáticos, aromáticos polinucleares y otros hidrocarburos específicos. Para este proceso, un absorbente especial impregnado con un catalizador en forma de partículas es utilizado para la oxidación de elementos o compuestos objetivos selectivos.

20 A lo largo de los años, se han aplicado varios procedimientos para la separación de hidrocarburos líquidos específicos con respecto al agua y otras soluciones polares. En particular, siempre ha existido la necesidad de un procedimiento eficiente y económico para eliminar petróleo en bruto o productos de petróleo de masas de agua. Este procedimiento debe permitir el reciclado y reutilización eficiente de, como mínimo, una parte del hidrocarburo contaminante recuperado.

25 La demanda constante de productos de petróleo en los países industrialmente desarrollados asegura la necesidad de transporte de elevados volúmenes de petróleo en bruto, con las correspondientes fugas de productos de petróleo al medio ambiente. A efectos de prevenir este perjudicial impacto económico y ecológico asociado con las fugas de productos de petróleo al medio ambiente, se han generado varias técnicas para limitar las fugas de petróleo en bruto y productos de petróleo que contaminan el medio ambiente. No obstante, la práctica ha demostrado que, de modo habitual, todas estas técnicas son onerosas, requieren mucha mano de obra y no proporcionan resultados óptimos.

30 Para evitar gastos considerables y problemas frecuentemente de difícil tratamiento asociados con la separación de unos líquidos de otros, se han utilizado siempre absorbentes para eliminar hidrocarburos de soluciones acuosas. Estos materiales absorbentes absorben el petróleo. De manera correspondiente, los absorbentes efectivos deben absorber en primer lugar los hidrocarburos contaminantes, pero no el agua. En otras palabras, los mejores materiales para estas aplicaciones son aquellos que son simultáneamente oleófilos y resistentes a los hidrocarburos. Entre los materiales absorbentes que se han propuesto para eliminar petróleo del agua, se encuentran las virutas de madera, serrín, algunos tipos de arcillas, materiales polímeros, materiales de celulosa y muchos otros. La mayor parte de los absorbentes utilizados para estos objetivos no son suficientemente eficientes y no pueden ser reutilizados. De acuerdo con ello, tienen que ser destruidos o eliminados junto con el producto de petróleo absorbido. Es importante observar que uno de los inconvenientes principales en la utilización de estos materiales es el de los costes prohibitivos relacionados con la preparación de todos los dispositivos, así como la utilización del absorbente que no puede ser reciclado.

45 En un esfuerzo para superar algunas dificultades referentes a la utilización de materiales absorbentes para las masas de agua contaminadas con hidrocarburos, se han utilizado materiales absorbentes resistentes a los hidrocarburos. Los materiales absorbentes resistentes a los hidrocarburos difieren de los absorbentes ordinarios por el hecho de que distribuyen los hidrocarburos líquidos asociados en forma de una película sobre la superficie de las partículas adsorbentes. La absorción, por el contrario, está asociada con la captación del hidrocarburo líquido por la masa total del absorbente sólido, que depende directamente del carácter poroso de la estructura del absorbente. La mayor parte de materiales absorbentes utilizados son los siguientes: arena fina, arcilla, compuestos inorgánicos sólidos, polímeros y fibras naturales tratadas, tales como fibras de algodón, cáscara de coco, fibras de turba, yute, lana, que pueden ser dotados de recubrimiento con dichos materiales resistentes a los hidrocarburos, por ejemplo, goma, o parafina a efectos de proporcionar una absorbente flotante. No obstante, dichos absorbentes de fibras dotadas de recubrimiento requieren mucha mano de obra para su fabricación, así como instalaciones relativamente complejas para su producción. Además, estos absorbentes no pueden ser reciclados, lo que los hace prohibitivamente caros de utilizar. De manera similar, algunos otros absorbentes, tales como polímeros, pueden ser demasiado onerosos para su utilización en bruto y, si no son fácilmente biodegradables, pueden proporcionar el mismo impacto ambiental.

60 La patente US nº 3.891.574 da a conocer de manera detallada una esfera de carbón que consiste en una envoltura porosa que encierra un espacio vacío. El recubrimiento de un material de núcleo con el carbón en primer lugar y eliminando luego este núcleo por descomposición térmica, puede dar lugar a dichas partículas de carbón. Basándose en los datos que se han presentado, este procedimiento forma un helioesfera que tiene una densidad volumétrica de aproximadamente 275 g/l y que tiene superficies activas tanto en el interior como el exterior. Entre otras utilidades, el material resultante puede ser utilizado para la adsorción de petróleo en bruto. No obstante,

además de ser bastante pesado, el material tiene una capacidad de carga relativamente baja, de aproximadamente 1,5 veces su peso después de una prolongada exposición al petróleo.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo principal de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento eficiente y efectivo para separar hidrocarburos líquidos con respecto al agua y a otras masas de líquidos polares por la utilización de absorbentes, que tienen un coste relativamente bajo y que pueden ser reutilizados. Además de los materiales anteriormente mencionados, se da a conocer precisamente en esta invención que se puede utilizar un material carbonoso impregnado con un catalizador en partículas como absorbente eficiente de hidrocarburos líquidos en un medio acuoso. El material carbonoso resultante impregnado con catalizador en partículas adopta usualmente la forma de pequeños cristalitos que tienen dimensiones considerablemente más reducidas que las que se observan en el grafito natural. Las propiedades de adsorción de dichos materiales carbonosos impregnados con catalizador en partículas se asocian de modo general con la magnitud del área de la superficie interna y con la selectividad del catalizador impregnado.

Las aguas contaminadas tienen normalmente un elevado contenido de hierro disuelto (ferroso y/o férrico) y algunos otros metales de grupos principales y/o grupos de transición (no ferrosos y no férricos), tales como por ejemplo, cobre, zinc, aluminio, manganeso, plata, plomo, cadmio, oro, níquel, arsénico y otros materiales contenidos en aguas residuales de la industria. La composición química de las aguas contaminadas con estos metales puede variar sustancialmente dependiendo de la fuente de contaminación o el origen de la misma agua.

Uno de los problemas más importantes que se presentan en la minería y en la industria de proceso de minerales es el de conseguir la eliminación y gestión de residuos que contienen sulfuros. En ciertos casos, los residuos que contienen piritita, marcasita y pirrolita crean problemas específicos por el hecho de que se oxidan inmediatamente debido a la acción ambiental y contaminan el drenaje de las minas con aguas ácidas. La velocidad de oxidación depende del contenido de sulfuros, la morfología, la actividad bacteriana, la concentración de iones férricos y la disponibilidad de oxígeno. Las aguas ácidas contenidas en los drenajes de minas tienen una elevada concentración de hierro y de otros metales disueltos. El nivel de pH de estas aguas es una indicación de su acidez excesiva. De manera ideal, todas las aguas residuales que contienen metales pesados, residuos de galvanización, residuos de recubrimientos y residuos de temple, así como soluciones de curtido y líquidos de aclarado, deben ser tratadas para eliminar los metales contaminantes antes de que los mencionados desperdicios sean descargados en ríos y otras masas de agua.

Para el tratamiento de drenaje de minas contaminadas con aguas ácidas se han utilizado básicamente dos procedimientos principales. Se han tomado medidas preventivas de la contaminación, tal como sigue: intentos de eliminar sulfuros, control de la actividad bacteriana, control de la difusión de oxígeno, recubrimiento de las partículas de sulfuro y aglomeración de los residuos. A efectos de su tratamiento, contra la contaminación, se han llevado a cabo las siguientes técnicas: neutralización, precipitación de hidróxidos, precipitación junto con sulfuros, adsorción y eliminación. El procedimiento tradicional aplicado para el tratamiento y recuperación de iones de metales pesados de los drenajes ácidos de minas ha sido la neutralización con caliza para precipitar el hidróxido del metal. Los hidróxidos precipitados son difíciles de filtrar. Los hidróxidos metálicos no son estables químicamente; son dispuestos en contenedores y tendrán que ser eliminados en el futuro. El procedimiento basado en la precipitación de sulfuros permite utilizar los sulfuros como agente sólido y produce sulfuros metálicos que son químicamente más estables en comparación con los hidróxidos. Los sulfuros metálicos son difíciles de separar por filtrado de las soluciones. Además, bajo ciertas circunstancias, cuando existe un exceso de sulfuro sódico utilizado como agente de precipitación, se produce frecuentemente un gas peligroso, H_2S , durante la precipitación. A efectos de minimizar posibles riesgos y garantizar la seguridad del funcionamiento, se requerirá un recipiente de reacción cerrado con un sistema seguro de ventilación. Para los procedimientos utilizados en tecnologías anteriores, el consumo de sulfuros y otros compuestos que contienen azufre, es excesivamente elevado debido a la naturaleza sensible al oxígeno de los sulfuros. Los precipitados metálicos, incluyendo compuestos orgánicos que contiene azufre son más fáciles de filtrar que los sulfuros inorgánicos, lo que ha promovido en tiempos recientes su amplia utilización para el tratamiento de aguas residuales. No obstante, si un flujo residual contiene una cantidad grande de metal que tiene que ser tratado, la utilización de dichos precipitados orgánicos no es económicamente factible en algunos casos.

De modo general, las tecnologías actuales son desventajosas porque no son selectivas, comportan procesos de precipitación en bruto y requieren elevados contenidos de iones ferrosos con un pH elevado a elevadas temperaturas (aproximadamente 60-70°C). También requieren unos tiempos de reposo excesivamente largos para conseguir una oxidación y formación de ferrita satisfactorias. Otra desventaja sustancial del proceso de co-precipitación utilizado en las tecnologías anteriores, es un tiempo de reposo excesivamente largo, de dos o tres días habitualmente, necesario para que la ferrita adquiera propiedades magnéticas. Solamente después de ello, se pueden separar las partículas magnéticas de ferrita de las partículas de ferrita no magnéticas mediante un separador magnético.

Es evidente que sería necesario mejorar los procedimientos para la eliminación de metales del agua contaminada. Además de los metales, también es deseable eliminar sus óxidos o sales de las aguas residuales. Se puede apreciar que sería útil desarrollar un procedimiento para tratar aguas contaminadas (por ejemplo, drenajes ácidos de minas y aguas residuales de las industrias de tratamiento de minerales), a efectos de recibir un producto o productos finales

que no solamente se puedan eliminar fácilmente de soluciones en bruto, sino que se puedan recuperar de manera efectiva proporcionando un agua tratada que cumple con las normas de calidad para su descarga al medio ambiente. Como consecuencia, la presente invención posibilita la superación no de uno sino varios problemas, dado que elimina las desventajas de los procedimientos utilizados con anterioridad.

Los procedimientos que se dan a conocer en esta invención, permiten la eliminación selectiva y la recuperación por oxidación de la mayor parte de los metales que se encuentran presentes en agua contaminada. Cualquiera que utilice en la práctica el procedimiento de la presente invención, puede oxidar la mayor parte de los metales contenidos en el agua contaminada y también puede mantener un potencial positivo para cada metal, siempre que el agua contaminada tenga un potencial de oxidación-reducción.

Uno de los procedimientos principales para la eliminación de sólidos en suspensión de flujos líquidos ha sido siempre la filtración, utilizada para tratar líquidos y aguas residuales. En particular, en aplicaciones de tratamiento de agua residual, la presencia de sólidos suspendidos es frecuentemente un problema tecnológico importante. Para reducir la concentración y/o para eliminar sólidos suspendidos de flujos de líquidos se ha utilizado principalmente la filtración. En estas aplicaciones, se han utilizado filtros de arena de tipo descendente y ascendente, así como filtros de medios dobles o mixtos, de manera amplia, y se ha demostrado que son muy económicos y eficientes en su utilización. No obstante, la práctica ha demostrado que los filtros medios de arena y mixtos funcionan de manera efectiva para la eliminación de sólidos suspendidos solamente en condiciones de cargas limitadas de sólidos. La concentración de sólidos en el flujo de líquido que pasa por el filtro se debe encontrar por debajo de unos 100-200 miligramos/litro. Si la concentración de sólidos suspendidos se encuentra por encima de este nivel, el lecho de filtración es susceptible de colmatarse con caída de la presión a través del lecho.

Para la eliminación de contaminantes tales como compuestos químicos orgánicos tóxicos de líquidos, ha sido habitual utilizar lechos absorbentes, a través de los cuales se ha hecho pasar el flujo líquido que contiene los contaminantes absorbibles. En particular, se han utilizado ampliamente resinas sintéticas y carbonosas como medio absorbente debido a su elevada selectividad para muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos contenidos en flujos líquidos. Ambos tipos de resinas se encuentran a disposición en formas tales que se pueden envasar en columnas, de manera que el agua puede pasar a través de este medio sin necesidad de fases posteriores de separación sólido-líquido. No obstante, el carbón granular no puede ser regenerado, y las resinas sintéticas están contaminadas frecuentemente por materiales en partículas. Estos gránulos utilizados para el tratamiento de las aguas residuales, son habitualmente de tamaño muy grande y se requiere un periodo de tiempo de 30-60 minutos.. A efectos de evitar el colmatado del lecho absorbente, es necesaria una filtración previa del líquido sometido a tratamiento. Además de ello, la proporción de utilización del absorbente tiene que ser sustancial antes de que la regeneración en el propio lugar justifique económicamente los costes del absorbente. Por ejemplo, la proporción de utilización de carbón debe ser superior a 500 libras por día antes de que la regeneración en el propio lugar justifique costes razonables de disolvente carbonoso en base cuantitativa.

A efectos de tratar el problema asociado con el filtrado previo de la corriente entrante del lecho absorbente, los procedimientos utilizados con anterioridad han propuesto la utilización del lecho absorbente en una modalidad de lecho expandido o fluidificado. Esta modalidad operativa es capaz de tratar líquidos con bajo contenido de sólidos, por ejemplo, a menos de 120 miligramos de sólidos suspendidos por litro, mientras los líquidos con contenido de sólidos más elevado, requerirán todavía filtración. Para el tratamiento de líquidos con contenido de sólidos, incluso más bajos cuando es posible trabajar con el lecho expandido o fluidificado, el flujo líquido que sale del lecho absorbente contendrá todavía niveles sustanciales de sólidos suspendidos.

Las tecnologías utilizadas con anterioridad proponían utilizar absorbentes en polvo para la eliminación de contaminantes adsorbibles en aguas residuales aplicando un procedimiento de posos activos. Al proceder de este modo, el absorbente en polvo, carbón, por ejemplo, se añadía directamente al depósito de aireación que contenía aguas residuales. En estos casos, se mezclaba el carbón en polvo u otros absorbentes con sólidos de posos activos biológicamente, y como resultado de ello era necesario eliminar el agua y regenerar el absorbente junto con estos sólidos, lo que no es rentable desde el punto de vista de la complejidad operativa del sistema y los costes de tratamiento. Además, la aplicación de este procedimiento, tiene como resultado un efecto ligero, es decir, de eliminación de contaminantes adsorbibles del líquido tratado.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo principal de la invención consiste en dar a conocer un procedimiento integrado, mejorado, para el tratamiento de líquidos que contienen sólidos suspendidos y contaminantes adsorbibles, utilizando un absorbente impregnado con catalizador en partículas absorbentes. Otros objetivos y ventajas de la presente invención quedarán evidentes de la descripción siguiente y de las reivindicaciones adjuntas.

Otro aspecto de las tecnologías anteriores asociadas con la presente invención es la formación estructural. Un microfiltro tiene usualmente una estructura microporosa compuesta por luminosilicato cristalino, químicamente similar a arcillas y feldspatos que pertenecen a una clase de materiales conocidos como zeolitas o aluminofosfatos cristalinos, derivados de mezclas que contienen una amina orgánica o una sal de amonio cuaternario, o sílicoaluminofosfatos cristalinos que son obtenidos por cristalización hidrotérmica de una mezcla de reacción que incluye fuentes químicamente activas de sílice, alúmina, y fosfato. Los microfiltros tienen una amplia aplicación.

5 Pueden ser utilizados para secar gases y líquidos, para separación molecular selectiva basada en propiedades de dimensión y polares; como intercambiadores iónicos, como catalizadores en el craqueo, hidrocrqueo, desproporcionamiento, alquilación, oxidación, isomerización y conversión química de oxigenados en hidrocarburos, particularmente, alcoholes y dialquil éteres en olefinas; como portadores químicos; en cromatografía de gases y en la industria del petróleo para eliminar parafinas normales de los destilados.

10 Los microfiltros se obtienen por reacción química en la que entran varios componentes químicos. Uno de los componentes utilizados en el proceso de reacción es una plantilla, si bien pueden participar en esta reacción más de una plantilla. La plantilla tiene que encontrarse presente en la reacción para formar canales en la estructura. Esta estructura es llamada estructura microporosa. Cuando se elimina la plantilla, queda una estructura microporosa abierta, en la que pueden entrar composiciones químicas siempre que sean suficientemente pequeñas para caber dentro de los canales. Este microfiltro criba y separa moléculas grandes de aquellas que son capaces de entrar en una estructura porosa molecular.

15 Los microfiltros son particularmente adecuados para utilización como catalizadores. Al ser catalizadores tienen lugares catalíticos dentro de su estructura microporosa. Una vez retirada la plantilla, un flujo de reactivos químicos suficientemente pequeños para entrar en los canales, establece contacto con un lugar catalítico, tiene lugar una reacción con formación de un producto que puede abandonar el microfiltro a través de cualesquiera canales o poros siempre que el producto no sea demasiado grande para pasar a través de la estructura. Para muchos microfiltros catalíticos, las dimensiones de los poros están comprendidas aproximadamente de 2 a 10 angstroms.

25 Si bien las partículas de microfiltro absorbente terminado son en general más duras que las partículas de los componentes, no obstante, pueden ser dañadas por esfuerzos físicos asociados con choques durante la fabricación de las partículas absorbentes terminadas en un proceso de reacción química. Estos daños resultan en el desgaste físico o rotura (rozamiento) de las partículas absorbentes hasta que resultan demasiado pequeñas para su reutilización eficiente. Las partículas desgastadas son descartadas como desperdicio del sistema en el que han sido utilizadas. En la fabricación de partículas absorbentes terminadas se pueden producir también partículas que son demasiado pequeñas para su utilización posterior en un sistema de reacción. Por ejemplo, a causa de mal funcionamiento de los equipos o funcionamiento transitorio al inicio o al final de un ciclo operativo de fabricación de un lote de absorbente, se pueden formar grumos o láminas del microfiltro o del material compuesto sobre las paredes o bases del equipo. Es necesario descartar los grumos como pérdidas obtenidas durante el proceso de fabricación del absorbente. Desde un punto de vista económico, la eliminación de partículas de desgaste del absorbente o grumos de tamaño reducido sigue siendo un problema acuciente. Por lo tanto, son extremadamente deseables los procedimientos para recuperar de manera efectiva y reutilizar estas partículas de absorbentes de
35 desgaste y grumos de los mismos.

A efectos de limitar las pérdidas de partículas de desgaste que contienen microfiltros y/o grumos durante la fabricación o durante la utilización, la presente invención propone utilizar un absorbente impregnado por partículas de catalizador, introducido en una estructura de carbón de dimensiones definidas u otro tipo de composición, calcinado con un aglomerante.

45 Un flujo adicional con impurezas no deseables o contaminantes que tienen que ser eliminados, es un flujo de hidrocarburo fluido o un flujo de alimentación de líquido carbonado. Los contaminantes incluyen metales tales como vanadio, níquel, hierro, así como compuestos de nitrógeno, azufre y aromáticos.

50 Estos procedimientos propuestos para la eliminación de los contaminantes antes mencionados con respecto a un flujo fluido de hidrocarburos se llaman hidrosulfurización. Si bien la hidrosulfurización de un flujo de fluido de hidrocarburo puede eliminar estos compuestos no deseables, también puede resultar en la saturación de la mayor parte, sino todas, las olefinas contenidas en la gasolina. La presencia de olefinas afecta notablemente al número de octano (tanto el número de octano de investigación ("research") como el número de octano motor). Estas olefinas son saturadas, en parte, debido a las condiciones de hidrosulfurización requeridas para eliminar compuestos tiofénicos, tales como, por ejemplo, tiofeno, benzotiofeno, alquiltiofeno, alquilbenzotiofeno y alquildibenzotiofeno, que se consideran los compuestos más difíciles de eliminar. Además, las condiciones de hidrosulfurización requeridas para eliminar compuestos tiofénicos pueden tener también como resultado la saturación de aromáticos.

55 Considerando el problema asociado con la necesidad creciente de producir combustibles más limpios para automóviles, se han propuesto varios procedimientos para conseguir este objetivo y obtener el cumplimiento de la industria de las normas federales. No obstante, no se ha conseguido lograr un procedimiento eficiente y económicamente factible para la reducción de los niveles de contaminantes en gasolinas de craqueo, combustibles diésel, queroseno, nafta, destilados al vacío, fueloils y otros productos líquidos de hidrocarburos. En la actualidad, existe todavía la necesidad de un procedimiento mejorado.

60 Como consecuencia, existe la necesidad de conseguir un procedimiento en el que se pueda eliminar el azufre sin hidrogenación de aromáticos. Si se consigue el procedimiento para el tratamiento de flujos de hidrocarburos fluidos, ello resultaría más económico.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un procedimiento para la eliminación de compuestos que contienen azufre de gasolinas de craqueo, combustibles diésel, queroseno, nafta, destilados al vacío, fueloils, y otros productos fluidos de hidrocarburos, que minimiza la saturación de olefinas y aromáticos en los mismos.

5 Los otros aspectos, objetivos, y algunas ventajas de la presente invención quedarán evidentes de la descripción que se facilita a continuación, así como de las reivindicaciones adjuntas.

Resumen de la invención

10 La presente invención no solamente trata los problemas anteriores, sino que mejora también la tecnología al proporcionar un procedimiento más avanzado de separación y eliminación de elementos y compuestos objetivo y facilita un nuevo absorbente impregnado con catalizador que tiene estructura de partículas. El procedimiento utiliza también oxidación; control fraccional para los flujos de fluidos o flujos de alimentación, absorción continua utilizada para mejorar la eficiencia del procedimiento en la eliminación de impurezas y contaminantes de flujo de líquidos. 15 Estos avances progresivos que se refieren a la realización de catalizadores/absorbentes y técnicas de adsorción están destinados a aumentar el rendimiento del producto tratado por absorción, mejorar su calidad y reducir las características (baja temperatura y presión) que se requieren para procesar un flujo líquido determinado debido a la utilización de los mejores procedimientos y aparatos de regeneración. Una ventaja adicional que debe ser mencionada, es que la aplicación del presente procedimiento no está limitada únicamente a hidrocarburos a líquidos acuosos, sino que se puede utilizar también para una amplia variedad de diferentes flujos de líquido que no podían ser tratados con procedimientos anteriores. 20

El nuevo enfoque y descripción de proceso que se describe se refieren a un sistema tecnológico utilizado en el tratamiento de flujos de líquido para eliminar impurezas y contaminantes de los mismos. Al proceder de este modo, las impurezas y contaminantes oxidados tienen una mayor selectividad para el catalizador que los otros compuestos presentes en el líquido. 25

Se comprenderá de lo anterior que sería ventajoso mejorar los procedimientos para la eliminación de metales del agua contaminada. También sería deseable eliminar metales selectivamente, sus óxidos o sales de las aguas residuales. También se puede comprender que sería ventajoso desarrollar un proceso tecnológico para tratar aguas contaminadas, tales como drenajes ácidos de minas y aguas residuales de industrias de tratamiento de minerales, a efectos de proporcionar un producto o productos finales que se puedan eliminar fácilmente de las soluciones y que se puedan recuperar de manera eficiente. Este producto o productos podrían ser de gran demanda y/o podrían tener aplicaciones inmediatas. Como resultado de la aplicación de este procedimiento, el agua tratada cumpliría las normas de calidad y podría ser descargada al medio ambiente. 30 35

Con la aplicación del procedimiento tecnológico que se propone en esta descripción, se consiguen estos y otros objetivos, dando a conocer un procedimiento para la separación de hidrocarburos líquidos y para su eliminación del agua y otras soluciones polares. En particular, la presente invención ayuda a superar satisfactoriamente los problemas que se presentan en los procedimientos anteriores utilizados para eliminar productos del petróleo de soluciones acuosas. Los materiales utilizados en este procedimiento pueden ser reciclados repetidamente, contribuyendo a reducir los costes y la cantidad de material necesario para la separación efectiva de los líquidos contaminantes. Además, el hidrocarburo líquido recuperado por la utilización del presente procedimiento puede ser procesado y utilizado de la manera deseada originalmente, a efectos de tratar el problema asociado con la eliminación de desperdicios al medio ambiente. 40 45

También es un objetivo de la presente invención separar y eliminar los elementos y compuestos/objetivo (impurezas y contaminantes) por oxidación del elemento o compuesto objetivo. El gas oxidante en forma de burbujas de tamaño micrónico se hace pasar a través del flujo de fluido o algún otro fluido de alimentación. Las burbujas de tamaño micrónico de gas oxidante son dispersadas en el flujo de líquido que contiene los elementos o compuestos objetivo, que son oxidados eficientemente formando óxidos. Debido al tamaño micrónico de las burbujas, el área superficial del gas oxidante aumenta notablemente, como resultado de lo cual aumenta la eficiencia de la reacción de oxidación de modo notable. 50 55

El objetivo principal de este procedimiento es la oxidación de los elementos o compuestos objetivo (impurezas o contaminantes). El segundo objetivo es llevar a cabo simultáneamente la separación de metales, compuestos de azufre, compuestos que contienen nitrógeno e hidrocarburos aromáticos de los flujos de fluido a efectos de obtener la combinación deseada de aromáticos residuales con bajo contenido de azufre y de nitrógeno. Durante la totalidad del procedimiento, las condiciones de funcionamiento son relativamente suaves, empezando desde la separación hasta la eliminación. La presión es próxima a la presión ambiente y la temperatura es menor de 80-90°C durante la totalidad del procedimiento. 60

A continuación, un flujo líquido entra en un reactor en el que está situado un lecho fijo de un absorbente impregnado con catalizador en partículas, y contacta las partículas de absorbente porosas. El tiempo total de permanencia es suficiente para que el elemento o compuesto objetivo (impureza o contaminante) se absorba por el absorbente y 65

5 cree una unión ligeramente covalente con el catalizador que separa y elimina los elementos objetivo o compuestos objetivo del flujo de líquido. Ello resulta en la producción de un flujo de líquido depurado que tiene una concentración reducida de impurezas o de contaminación, así como el absorbente impregnado de catalizador restante que está químicamente unido a impurezas. Normalmente, el flujo de líquido purificado abandona el reactor como producto ya tratado que tiene las características requeridas. Por ejemplo, los materiales diésel procesados como producto
10 tratado, se puede esperar que sean transparentes, incoloros, libres de cualesquiera olores objeccionables, que tengan un ppm muy bajo de compuestos de azufre tales como mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos o dibenzotiofenos, reducido contenido de compuestos de nitrógeno, bajo contenido de aromáticos y de aromáticos polinucleares, reducido porcentaje de metales (vanadio, níquel y hierro) y un mejor índice de cetano.

15 Otra característica importante de la presente invención es que el absorbente impregnado de catalizador utilizado en el reactor tiene una composición que comprende la unión de un catalizador dentro de una partícula de absorbente. El absorbente para el catalizador puede ser carbón, sílice o una alúmina, una zeolita, una forma de perlita, o cualquier otro absorbente poroso estructuralmente adecuado. El catalizador puede ser un metal, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, un óxido metálico, una combinación bimetálica (combinación de metales). Por ejemplo, un absorbente que comprende una zeolita, sobre la que está soportado un tipo especial de metal catalítico tal como plata, debido al intercambio iónico, muestra excelente capacidad de absorción de compuestos de azufre a temperaturas normales o a temperaturas próximas a las normales.

20 Después de la separación del elemento objetivo o el compuesto, el absorbente puede ser arrastrado por lavado y reactivado por medio de la acción de un disolvente polar orgánico o inorgánico. Como resultado de esta acción o lavado del absorbente impregnado de catalizador, se puede eliminar cualquier residuo de los elementos o compuestos objetivo. El secado del absorbente impregnado de catalizadores en partículas, por acción del calor o nitrógeno caliente, regenera la capacidad de absorción de este absorbente y lo prepara para su reutilización. El disolvente orgánico o inorgánico polar, junto con el elemento (o compuesto) objetivo, se puede separar por
25 destilación.

30 La presente invención es de gran interés, no solamente para la separación y eliminación de hidrocarburos líquidos, tales como petróleo en bruto de soluciones acuosas, sino que también es aplicable asimismo a la separación de cualesquiera elementos o compuestos objetivo (impurezas o contaminación) de hidrocarburos líquidos. Son ejemplos de hidrocarburos líquidos que se pueden separar de los elementos o compuestos objetivo con utilización de la presente invención, sin que ello sea limitativo, los siguientes: gasolina, combustible diésel, nafta, queroseno, destilados en vacío, fueloil, petróleo en bruto, petróleo parafínico, xilenos, tolueno, estireno, alquilbencenos, naftas, polímeros orgánicos líquidos, aceites vegetales y similares. Se pueden incluir entre los elementos o compuestos
35 objetivo presentes dentro de estos hidrocarburos líquidos, sin que ello sea limitativo, los siguientes metales (vanadio, níquel, hierro), compuestos de nitrógeno, compuestos de azufre (mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos), aromáticos, aromáticos polinucleares y similares.

40 El diseño del procedimiento puede ser modificado para hacerlo adecuado para una serie de flujos de alimentación de hidrocarburos; no obstante, el rango de puntos de ebullición del material de alimentación determinará la adecuación del disolvente específico o combinación de disolventes en gran medida por la necesidad de recuperar el disolvente para reciclar. La presente invención se distingue por varias variantes de diseño del procedimiento disponibles y optimizaciones económicas desarrolladas. Por ejemplo, dependiendo de las exigencias con respecto al producto final y a la calidad del material de alimentación, se puede eliminar en la primera fase de oxidación una fracción más ligera, así como una cantidad más grande de tiofenos y de compuestos aromáticos, dejando una
45 segunda fracción para la siguiente oxidación y separación. La optimización del diseño es un compromiso entre la velocidad más lenta dentro de los reactores después de la oxidación y el coste de la separación de dos fracciones, incluyendo un flujo incrementado de alimentación la recuperación del disolvente y su reciclado.

50 De acuerdo con la presente invención, se pueden tratar agua u otro flujo fluido acuoso polar, hidrocarburos, cualquier flujo de líquido carbonado, que contienen metales pesados, compuestos de azufre, impurezas o contaminantes, para reducir notablemente la concentración de los elementos o compuestos indicados por efectuar, en primer lugar, su oxidación, y a continuación, estableciendo contacto del agua con impurezas latentes con el absorbente impregnado con catalizador en partículas. Para el disolvente impregnado con catalizador en partículas, que se puede lograr de acuerdo con la presente invención, es preferible utilizar los procedimientos que se describirán a continuación. El absorbente impregnado con catalizador en partículas resultante es especialmente
55 efectivo y útil para la eliminación de elementos y compuestos objetivo oxidados de flujos de agua o flujos acuosos polares. En este proceso, el absorbente establece contacto con la corriente de fluido o de material de alimentación que contiene las impurezas en las condiciones que comportan normalmente la aplicación de la técnica de adsorción por lecho fijo. Utilizando estas estructuras bajo dichas condiciones se obtiene como resultado una tasa de eliminación inesperadamente alta de los elementos y compuestos objetivo oxidados de las corrientes de fluido o fluidos de alimentación, de acuerdo con esta invención.

65 La siguiente descripción detallada da a conocer en detalle algunas de las realizaciones de los procedimientos utilizados para la preparación del absorbente impregnado con catalizador en partículas, así como de los procedimientos de utilización del absorbente para separar y eliminar los elementos o compuestos objetivo, de

acuerdo con la presente invención. La práctica real ha demostrado que la aplicación de la presente invención puede tener efectos notables y en algunos casos no predecibles en la industria en comparación con técnicas anteriores que se han mencionado. La implementación de esta invención puede incrementar el impacto económico del procedimiento, mientras que este procedimiento sigue siendo muy simple en comparación con otros procedimientos alternativos y otros procedimientos tecnológicos.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento inventado puede ser aplicado para la eliminación de cualquier elemento o compuesto objetivo que pueda ser oxidado procedente de cualquier medio ambiente polar, agua, otros líquidos acuosos, subproductos de hidrocarburos o sustancias carbonosas líquidas. La utilización de carbón, zeolita, perlita, o algunos otros absorbentes porosos adecuados estructuralmente en este procedimiento, permite llevar a cabo la oxidación, separación, eliminación, recuperación y tratamiento subsiguiente del elemento o compuestos objetivos separados de manera muy ventajosa, así como la regeneración del absorbente impregnado con catalizador en partículas. Por lo tanto, la presente invención puede ser aplicable a los procedimientos para la separación y purificación en la fabricación. El objetivo principal de la patente de esta tecnología es mostrar utilidad, novedad y eficiencia en la utilización, tanto del sistema de proceso en su conjunto, como de la combinación de los subsistemas y componentes separados de manera parcial.

En el inicio de esta sección, se presentará un breve resumen de la composición absorbente y su preparación. La descripción más detallada se dará a conocer en una sección separada. Ello es seguido de la descripción del proceso, explicación del diseño del proceso, y notas sobre diferenciaciones específicas asociadas con el tratamiento de agua de tratamiento de hidrocarburos.

Esta oxidación por absorción y el proceso de absorción por absorbente tienen la ventaja de que se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, y a efectos de conseguir su función, es decir, eliminar los elementos y compuestos objetivo no requieren refrigeración o calentamiento extraordinarios.

La absorción en fase líquida difiere de la absorción en fase gaseosa por la proporción de difusión que tiene lugar en la fase líquida, como mínimo de dos órdenes de magnitud más lenta que en la fase gaseosa. La difusión de componentes en la fase líquida, requiere tiempo de permanencia adicional. Las impurezas son absorbidas por el absorbente sólido, porque la atracción de la superficie del absorbente es más fuerte que la fuerza de atracción que mantiene las impurezas en el fluido circundante. La absorción de líquidos se puede considerar como un tipo de adherencia que en sentido termodinámico tiene lugar en la superficie interna de un cuerpo sólido que tiene impurezas absorbibles en el medio líquido. Esto resulta en una concentración relativamente incrementada de impurezas absorbibles que entran en los poros de las partículas absorbentes y que son desplazadas al centro catalizador por la absorción física debida a atracción electronegativa o a fuerzas de Van der Waal, o absorción química que tiene lugar debido a las fuerzas químicas o de valencia.

Para tomar una decisión y hacer la elección de eliminar más o menos elementos y compuesto objetivos en la separación y eliminación por oxidación/absorción, según las secciones del proceso, es un tema económico y depende de los costes relativos de estas dos operaciones. Los absorbentes pueden ser colocados sobre un lecho único, sobre varios lechos separados o en varios reactores (existen múltiples variaciones distintas). Es necesario alcanzar un compromiso que es un equilibrio entre la velocidad de flujo o velocidad espacial y los costes de las dos etapas de separación incluyendo las etapas de recuperación de disolvente y reciclado. Dependiendo de las exigencias económicas, estas fases de procedimiento pueden ser llevadas a cabo de manera igualmente satisfactoria como operaciones de tipo lote o de flujo continuo. Los absorbentes pueden ser regenerados por circulación a través de sus lechos de una cantidad de un disolvente polar orgánico o inorgánico a temperaturas comprendidas entre 30°C y 90°C y reciclando el efluente que contiene los elementos y compuestos objetivo nuevamente a la sección de separación del disolvente y sección de destilación después de refrigeración.

La composición de absorbente de la presente invención que se puede utilizar de manera eficiente en la separación y eliminación de los elementos y compuestos objetivo en este procedimiento, se puede preparar por los procedimientos siguientes:

mezclar los componentes iniciales que comprenden preferentemente: una zeolita o perlita y alúmina expandidas o una estructura de partículas de carbón, de manera que se forme una mezcla que tenga cualquiera de las consistencias siguientes: mezcla húmeda, pasta de amasar, pasta simple, emulsión y similares; formación en partículas, preferentemente secado por pulverización de la mezcla para formar partículas, gránulos, esferas, microesferas y similares, pero preferentemente, partículas en forma de microesferas; secar materiales en partículas en condiciones de secado tal como se da a conocer en esta descripción para formar partículas secas; calcinar las partículas secas en las condiciones de calcinación que se dan a conocer a efectos de formar partículas calcinadas; incorporar, preferentemente, impregnando las partículas calcinadas con un catalizador para obtener un catalizador impregnado en forma de partículas dentro del componente de soporte;

secar las partículas activadas en las condiciones de secado que se dan a conocer para obtener un absorbente en partículas impregnado con el catalizador;

calcinar las partículas activadas secas en las condiciones de calcinación que se dan a conocer en esta descripción, a efectos de formar un absorbente en partículas calcinado impregnado con el catalizador;

reducir el material en partículas activado y calcinado con un agente reductor adecuado a efectos de obtener como resultado una composición absorbente que contiene un componente catalizador de valencia reducida, en el que la cantidad de componente catalizador de valencia reducida es suficiente para la eliminación efectiva de elementos o compuestos objetivo especificados del fluido que contiene un hidrocarburo, agua o cualquier flujo acuoso polar o de cualesquiera flujos líquidos carbonados cuando establecen contacto con una composición absorbente, de acuerdo con el procedimiento o procedimientos de la presente invención.

Las dimensiones y tiempo de permanencia óptimos del absorbente para ese producto en partículas es una cuestión de estudio experimental en las condiciones de proceso reales.

Si bien la materia que se da a conocer no está limitada a la descripción de un mecanismo específico, resulta que los elementos objetivo y compuestos objetivo sufren una conversión catalítica sobre el absorbente durante la oxidación que resulta en la formación de sustancias que tienen un peso molecular incrementado. Por ejemplo, los mercaptanos son oxidados a sulfuros y/o polisulfuros. Estos compuestos de azufre que tienen elevado peso molecular son absorbidos a continuación por este absorbente impregnado con catalizador en partículas. A continuación, se incrementa la absorción física de los compuestos de azufre sobre estos absorbentes debido a su elevado peso molecular. Los absorbentes que son el objeto de investigación de la presente invención han recibido la designación de "absorbente impregnado con catalizador en partículas" por el hecho de que la absorción de los compuestos de azufre sobre el absorbente impregnado con catalizador en partículas, según la presente invención, es un procedimiento de dos etapas, es decir, en la primera etapa, la conversión por oxidación catalítica de compuestos contaminantes de azufre tiene lugar y es seguida por la absorción física de los productos convertidos catalíticamente.

El procedimiento para la separación y eliminación de elementos y compuestos objetivo consiste en las siguientes etapas:

Fraccionamiento: diferentes tipos de elementos objetivo y compuestos objetivo pueden encontrarse en los medios huésped en diferentes concentraciones con fracciones con diferentes puntos de ebullición. Esto puede ser una función integral de las etapas de separación y eliminación en cuanto a su eficiencia.

Oxidación: los elementos o compuestos objetivo son mejor seleccionados para la separación con respecto a los medios huésped por su oxidación. Cuanto mayor es la eficiencia de oxidación, menor es el nivel de elementos objetivo y compuestos que permanecen en los medios huésped.

Separación: los medios huésped que contienen los elementos o compuestos objetivo entran a continuación en el reactor que contiene un absorbente impregnado con catalizador en partículas, tal como se ha descrito anteriormente. El presente absorbente absorbe los elementos o compuestos objetivo por la selectividad incrementada del absorbente para los elementos objetivo y compuestos objetivo separándolos de los medios huésped.

Eliminación: los elementos y compuestos objetivo son retirados del absorbente impregnado con catalizador en partículas por lavado del absorbente con un disolvente polar orgánico o inorgánico. Los reactores son lavados o inundados con el disolvente hasta que el nivel deseado de elementos objetivo o compuestos objetivo son eliminados del absorbente.

Regeneración: a continuación, el absorbente impregnado con catalizador en partículas es regenerado por secado del mismo con la acción de calor o nitrógeno caliente. El disolvente gaseoso es bombeado en vacío hacia fuera de los reactores, es enfriado y condensado. Después de ello, el disolvente es devuelto al depósito que contiene el disolvente para su reutilización, si se utiliza nitrógeno caliente para estos objetivos, éste es recogido y reutilizado.

Reciclado: los elementos del compuesto objetivo lavados con el disolvente son separados del disolvente por destilación. El disolvente separado es devuelto a continuación al depósito de almacenamiento del disolvente para reutilización.

Refino: los elementos y compuestos objetivo separados pueden ser reintroducidos en el sistema del procedimiento a una concentración mucho más elevada a efectos de ser refinados a un volumen más reducido por la separación de cualesquiera y teóricamente todos los medios huésped restantes. Si los medios huésped son un flujo de alimentación de hidrocarburos o un combustible, los elementos objetivo o compuestos objetivo pueden ser utilizados como combustible en cualquiera de las etapas del procedimiento propuesto por la invención.

De acuerdo con la presente invención, las etapas de separación y eliminación son llevadas a cabo bajo un cierto número de condiciones, tal como se indica a continuación: (1) la presión total debe permanecer constante durante la totalidad del procedimiento y se debe encontrar a nivel de la presión ambiente o ligeramente superior; (2) la temperatura se debe mantener a un nivel operativo bajo de unos 70-80°C durante la oxidación y separación y de 40° hasta 140°C durante la eliminación, regeneración y reciclado, dependiendo del disolvente o disolventes utilizados; (3) la velocidad espacial horaria debe ser determinada por el nivel deseado de elementos objetivo y compuestos objetivo que para el flujo mínimo debe ser aproximadamente de 2,0 a 3,0 llegando a 10,0 hasta 15,0 para los flujos

máximos. Estas condiciones son tales que las composiciones de absorbente impregnado con catalizador en partículas pueden separar y eliminar los elementos objetivo y compuestos objetivo de los medios huésped.

5 El paso del líquido de entrada que contiene sólidos suspendidos y contaminantes absorbibles a través del lecho absorbente fijo continúa hasta que el lecho absorbente se encuentra, por lo menos parcialmente cargado con los sólidos depositados y contaminantes absorbidos. Después de ello, los sólidos depositados y el absorbente cargado del adsorbato son lavados o sumergidos con un disolvente polar para regeneración de éste último, y solamente después de ello se reinician nuevamente la operación de adsorción y separación normal del flujo.

10 La oxidación de adsorción incrementada se consigue por la liberación de calor, porque las moléculas adsorbidas son estabilizadas sobre la superficie adsorbente. Para cantidades limitadas de impurezas contenidas en el flujo de alimentación, el incremento de temperatura del fluido está limitado por la cantidad de impurezas absorbibles que se encuentran normalmente presentes, es decir, el contenido de calor de los otros componentes del líquido compensan la liberación de calor debida a las impurezas que provocarán solamente un pequeño incremento de temperatura en el proceso. Durante el proceso, se mantienen las siguientes condiciones operativas: temperatura entre unos 20°C hasta 90°C, la presión es la presión ambiente y se incrementa solamente por la presión de la bomba. Por ejemplo, el coeficiente de partición para los dióxidos de tiofeno entre el hidrocarburo y las fases absorbentes, dobla su valor a 70°C en comparación con 20°C. La temperatura óptima de oxidación depende de la composición del absorbente, composición molecular del tiofeno y óxidos de tiofeno, distribución de peso molecular, composición del hidrocarburo alimentado y en gran medida, del contenido y la composición de aromáticos. Ésta es la razón por la que es necesario optimizar los procesos de extracción para cada materia prima individual basándose en datos experimentales de oxidación y separación. La oxidación puede ser llevada a cabo en una columna llena o columna de bandejas con mezcla regular, pulsación inducida o sin ella. Procediendo de este modo, se puede utilizar cualquier lecho adecuado único o de etapas múltiples de tipo fijo. Otros valores fuera de estos rangos son también posibles.

25 La regeneración del lecho fijo de absorbente es completada con el drenaje de la columna y el paso de un gas caliente, preferentemente nitrógeno, en sentido ascendente a través del lecho absorbente, de manera que el disolvente pueda ser eliminado del absorbente. La temperatura del gas aplicado para provocar dicha regeneración puede variar entre unos 120°C hasta unos 140°C y su caudal de 15 ml/minuto, con una lectura de la presión de la salida por indicador de unas 8 psi.

El disolvente evaporado puede ser canalizado o bombeado en vacío a una columna de refrigeración, recondensado y recogido en un depósito de retención para su reutilización.

35 Un procedimiento alternativo para la regeneración del lecho fijo de absorbente consiste en utilizar un disolvente secundario con un elevado coeficiente de disolución y bajo punto de vapor a efectos de disolver el primer disolvente. La mezcla disolvente es dirigida a continuación a una unidad de destilación para su separación, siendo reciclados ambos para su reutilización. A continuación, las columnas del reactor son calentadas hasta unos 40°C con ayuda de elementos de calentamiento o por medio de una manta de recubrimiento superficial aislada. El disolvente secundario evaporado puede ser canalizado hacia fuera o puede ser bombeado por vacío hacia dentro de una columna de refrigeración, recondensado y recogido en un depósito de retención para reutilización.

45 El procedimiento aplicado en la presente invención prevé la creación de reactores de columna de lecho fijo llenos de material adaptado a las condiciones anteriormente mencionadas, y que funciona en paralelo, de manera que cuando un recipiente lleno alcanza el límite de su capacidad de adsorción puede ser sacado fuera de la línea, a efectos de regeneración, mientras que el segundo es llevado a la línea.

50 Para diseñar dichos recipientes, teniendo en cuenta su forma y dimensiones, se pueden utilizar los principios de ingeniería tradicionales. La forma y dimensiones de estos recipientes llenos con el absorbente impregnado con catalizador en partículas tienen que corresponderse con el caudal del sistema de proceso involucrado que a su vez tiene que conseguir el tiempo de permanencia requerido para el tratamiento. A causa de la elevada porosidad de los absorbentes, sus lechos pueden ser comparativamente altos.

55 La columna del reactor de separación puede funcionar dentro de un amplio rango de temperaturas, diferentes composiciones de disolvente y flujos de diferentes velocidades espaciales, por lo que se puede adaptar a diferentes composiciones de alimentación del material y también a diferentes especificaciones del producto.

60 El procedimiento puede ser llevado a cabo tanto en una zona de reacción única como en una serie de zonas de reacción dispuestas en serie o en paralelo, y pueden tener adelantos tecnológicos significativos utilizando adsorción con respecto al sistema descrito en la patente US nº 5.730.860.

La columna de destilación puede ser diseñada y puede funcionar de manera tal que el disolvente recuperado en el fondo de la columna cumple las especificaciones de disolvente reciclado. El disolvente obtenido no necesita ser completamente puro, sino que puede contener pequeñas cantidades o de trazas de otros compuestos.

65

Nota: en una columna de zeolita una cierta cantidad de la energía térmica del aire caliente es absorbida por los enlaces silano-zeolita, regenerando de esa manera su potencia para reestabilización del lecho. El lecho lleno es enfriado, llenado de agua ambiente y puesto nuevamente en línea para su subsiguiente utilización cuando ya se ha alcanzado la capacidad de su lecho adyacente o lecho "compañero".

5 Para casos en los que la calidad de la materia prima de partida requiere regeneración, lo que tiene como resultado una cierta acumulación de hidrocarburos residuales, se puede utilizar una pequeña corriente derivada tomada del flujo de disolvente de reciclado como combustible para este proceso.

10 Por lo tanto, se ha descubierto un procedimiento para oxidación por adsorción mejorada, subsiguiente separación y eliminación de elementos y compuestos objetivo con la utilización de absorbentes impregnados con catalizador en partículas.

Notas sobre oxidación

15 La etapa de oxidación del procedimiento tecnológico que se ha dado a conocer comporta la inducción de un gas oxidante. En este procedimiento se puede utilizar aire, ozono, peróxido de hidrógeno o algunos otros gases que se sabe que son utilizados en técnicas de oxidación. El gas oxidante que se da a conocer en la descripción detallada de la presente invención es aire. No obstante, en caso deseado, se puede utilizar en la práctica de la invención otros gases oxidantes.

20 La mezcla de alimentación combinada es calentada a continuación a la temperatura de reacción deseada en la columna del reactor de lecho fijo. Para esta etapa, el reactor de oxidación puede comprender una columna llena, uno o varios reactores en serie, o una configuración similar que proporciona superficie de contacto adecuada con el gas oxidante, remezcla mínima y 15-30 minutos de permanencia como tiempo requerido para alcanzar la conversión deseada por oxidación.

30 Burbujas de aire o del gas oxidante se dispersan en la columna de oxidación y a continuación, los elementos y compuestos objetivo contenidos en el flujo de alimentación son oxidados inmediatamente con formación de monóxidos o dióxidos. Las dimensiones micrónicas de las burbujas de aire o del gas oxidante aumentan sustancialmente el área superficial de las fases de gas oxidante en el flujo de alimentación, aumentando por lo tanto, de manera notable, la eficiencia de la reacción de oxidación. La proporción de oxidante a elemento objetivo puede variar dependiendo de la naturaleza y actividad química de los compuestos, la especificación de producto, la temperatura operativa y el catalizador seleccionado. La mezcla de reacción se puede encontrar en una o dos fases de líquido, de acuerdo con la cantidad y tipo de oxidante utilizado. La temperatura de reacción en el proceso de oxidación se debe mantener a un nivel de unos 80°C convirtiendo los elementos o compuestos objetivo cuantitativamente en los compuestos oxidados. Después de terminar la reacción de oxidación, el flujo de alimentación continúa desplazándose a un lecho fijo de la columna del reactor para absorción de los elementos o compuestos objetivo oxidados.

40 La totalidad del aire o gas oxidante se espera que se consuma por completo por la reacción de oxidación. En caso contrario, el aire o gas oxidante en exceso puede ser, o bien reiniciado hacia la columna de oxidación o enviado a la atmósfera. Es necesario indicar que los absorbentes con catalizador en partículas que se proponen en la presente invención son especialmente adecuados para las reacciones de oxidación de moléculas orgánicas debido a sus excelentes características de absorción que proporcionan la posibilidad de mantener un tiempo de retención adecuado para la reacción de oxidación. Utilizando los absorbentes con catalizadores en partículas, según la presente invención, la reacción puede ser conducida también en fase líquida, haciendo pasar la mezcla de elementos o compuestos objetivo oxidados a través de los absorbentes con catalizador en partículas en un reactor con lecho fijo.

50 Notas sobre el disolvente utilizado en esta invención

Las mezclas de disolvente utilizadas en esta invención deben ser: fáciles de recuperar, capaces de reciclar, químicamente estables, de bajo coste, de baja toxicidad y elevada polaridad. Las mezclas de disolvente deben ser también inertes a las reacciones con los flujos de producto de alimentación líquido.

60 Para los procedimientos de la presente invención, son adecuados los siguientes disolventes orgánicos e inorgánicos: aromáticos, aromáticos halogenados, compuestos organoclorados, cetonas y alcoholes, tales como tolueno, diclorobenceno, diclorometano, dicloroetano, acetona, etanol, metanol y otros.

65 En la etapa de separación o extracción de disolvente el contenido de disolvente está comprendido aproximadamente entre 80 y 90%, y el contenido de elementos y compuestos objetivo aproximadamente de 10 a 20%. El disolvente puede ser retirado de los elementos y compuestos objetivo por destilación. El diseño del procedimiento se puede escoger basándose en las exigencias económicas. Depende de indicadores tales como la especificación de la materia prima original, capacidad de diseño de la planta, selección del disolvente, puntos de ebullición, así como

diferencias en densidad de fase que serán evidentes para los operarios de la planta suficientemente experimentados en esta técnica.

Una ventaja importante para el disolvente es también su compatibilidad con la reacción de oxidación. Además de ello, en caso necesario, uno o varios de los componentes disolventes de este procedimiento pueden participar en forma de reactivos intermediarios en la reacción de oxidación. Como ejemplo de este compuesto se puede citar el ácido acético y sus homólogos, que forman oxidantes intermediarios peroxiácidos con peróxido de hidrógeno. Una elevada selectividad de extracción, intensidad de la polaridad, coeficientes de disolución, seguridad en la aplicación, compatibilidad de proceso, así como bajo coste, son los indicadores básicos que dominan la selección de disolventes para aplicación industrial.

Se pueden llevar a cabo varias modificaciones en el diseño del proceso, así como optimizaciones económicas para materias primas de alimentación de hidrocarburos que serán evidentes para los diseñadores de proceso experimentados en esta técnica. Por ejemplo, dependiendo de la especificación del producto final y de la calidad de la materia prima inicial es posible eliminar fracciones más ligeras en la primera etapa de separación, dejando el resto de ellas para que sean oxidadas y separadas más adelante. La optimización del diseño se puede conseguir por un compromiso entre la velocidad de flujo o velocidad espacial horaria y los costes de las dos separaciones, incluyendo las etapas de recuperación del disolvente y reciclado.

El diseño del procedimiento se puede modificar para adaptarse a una serie de flujos de líquido de la materia prima. No obstante, el rango de puntos de ebullición del producto de alimentación determinará de manera considerable la adecuación de una combinación de disolventes específica a causa de la necesidad de recuperar el disolvente para reciclar. Otro ejemplo de la optimización del procedimiento es la posibilidad de llevar a cabo ambas separaciones conjuntamente para la recuperación del disolvente. Al proceder de este modo, se reduce significativamente la complejidad del proceso hasta el punto de que varios elementos del equipo tienen que ser retirados.

Después de la recuperación del disolvente, de acuerdo con el tipo de la materia prima de hidrocarburos de alimentación, el extracto recuperado consistirá aproximadamente en 10 a 25% de compuestos que contienen azufre y 10-30 % de compuestos alifáticos comprendiendo el resto compuestos aromáticos.

Notas sobre el tratamiento de agua

Para la mayor parte de los casos especificados por la presente invención, en los que el agua contiene sólidos e impurezas adsorbibles, por ejemplo, purificación de agua urbana o tratamiento de aguas residuales industriales, es más preferible utilizar carbón como adsorbente en partículas, el cual puede adoptar forma de polvo, partículas o microesferas. En otras aplicaciones para el tratamiento del agua, el adsorbente en forma de partículas puede comprender una zeolita, perlita expandida u otros absorbentes porosos apropiados estructuralmente.

Las aguas tratadas utilizando el procedimiento de la presente invención están habitualmente contaminadas con hierro metálico, óxidos de hierro y/o hierro en forma de sales ferrosas y/o férricas. Además de ello, dicha agua puede contener metales no ferrosos y no férricos, óxidos de metales y/o sales de metal de cobre, zinc, aluminio, manganeso, plata, cromo, cadmio, oro, níquel, arsénico y similares, así como metales lantánidos y actínidos. Por lo tanto, tal como se ha dado a conocer en esta descripción, la oxidación de metales en cualquiera de las etapas de los procesos comporta la separación del metal y sus óxidos y sales. De acuerdo con la invención, el agua contaminada debe contener metales de los que se pueden producir un óxido. Por lo tanto, el agua contaminada debe contener cualquier combinación de Zn, Mn, Mg, Cu, Ni, Cd, Pb y similares, y/o sus óxidos y sales de manera que el metal antes mencionado puede ser oxidado y separado. De modo general, en el tratamiento de agua residual y de aguas de desperdicios industriales, dichos metales son designados "metales pesados". Estos metales pertenecen al grupo de metales de transición; son tóxicos y pueden provocar serios daños al medio ambiente si se eliminan en los ríos, lagos u otros recursos de aguas naturales. No obstante, los metales que pueden ser recuperados del medio huésped por separación no están limitados solamente al grupo de "metales pesados".

En el procedimiento de separación de metal, etapa (a), como mínimo un agente oxidante es añadido al agua contaminada a efectos de incrementar el potencial de oxidación/reducción de agua y hacerlo más positivo para la conversión del metal. Por ejemplo, el hierro presente en el agua se convertirá en ión férrico y precipitará del agua en esta forma. El precipitado metálico es eliminado del agua durante la separación del adsorbente. En algunos casos, puede ser necesario eliminar selectivamente de las aguas contaminadas y recuperar estos metales que tienen valor y pueden ser comercializados para su nueva fusión.

El material de soporte utilizado para producir el adsorbente para tratamiento del agua está comprendido típicamente en cuanto a su tamaño entre una micra o unas pocas décimas de milímetro de diámetro, hasta varios milímetros de diámetro. Las partículas de adsorbente más grandes tienen la ventaja de que proporcionan menos resistencia al flujo del agua y que están sometidas a menos taponamientos. No obstante, su desventaja es que tienen menos área superficial por unidad de volumen, de manera que se puede acumular un menor recubrimiento en la columna de un tamaño determinado. Una limitación adicional de algunos adsorbentes de tamaño grande, en el contexto de la presente invención, se encuentra en el lecho de que la fuerza motriz necesaria para fluidificar un lecho aumenta al

aumentar las dimensiones de las partículas de absorbente (para una densidad determinada del medio). Dependiendo del material de soporte específico, las fuerzas de cizalladura crecientes para las partículas mayores pueden provocar daños en el recubrimiento superficial.

5 El procedimiento de la presente invención es aplicable para la eliminación de cualesquiera líquidos de hidrocarburos básicamente desde un ambiente polar o agua. La utilización de absorbente impregnado con catalizador en partículas, que se ha dado a conocer en esta descripción permite satisfactoriamente la recuperación y tratamiento posterior del hidrocarburo líquido separado así como la regeneración del absorbente impregnado con catalizador en partículas. Por lo tanto, la presente invención podrá aplicarse ampliamente a la separación y purificación, tanto en la
10 fabricación como a objetivos de laboratorio. No obstante, basándose en la falta de procedimientos alternativos similares, la presente invención se espera que sea utilizada en campos importantes, tales como la eliminación de hidrocarburos contaminantes de masas de agua. No obstante, las áreas de aplicación no quedan limitadas solamente a las anteriores.

15 El caudal de agua contaminada a través de un absorbente de zeolita catalítica se puede encontrar dentro del rango de 0,05 a aproximadamente 0,2 volúmenes de lecho por minuto. Sin embargo, el caudal más preferente de agua contaminada es aproximadamente 0,1 volúmenes de lecho por minuto que es comparable a las tasas de limpieza en líneas normales.

20 Datos empíricos basados en la carga de BTEX de agua contaminada y la proporción de flujo que pasa a través de un absorbente de zeolita catalítica, junto con simples experimentos llevados a cabo para determinar el transcurso de tiempo requerido para agotar completamente la capacidad de un absorbente de zeolita catalizadora específica antes de la aparición del benceno o alquilbencenos. También es posible llevar a cabo el análisis de efluente que puede ayudar en la disposición del control automático del proceso.

25 Notas relativas a separación de impurezas de hidrocarburos

El procedimiento de mejora de la calidad de hidrocarburos que se da a conocer en la presente invención puede ser utilizado como procedimiento separado para el tratamiento de hidrocarburos o en combinación con técnicas de
30 hidrotratamiento existentes. En particular, mientras se utiliza el procedimiento de la presente invención después del hidrotratamiento, los compuestos aromáticos que permanecen después del proceso de hidrotratamiento son eliminados, aumentando de esta manera el índice de cetano del combustible diésel.

Por ejemplo, las impurezas contenidas en el producto de alimentación de hidrocarburos pueden incluir heteroátomos tales como los que comportan nitrógeno, oxígeno y azufre. Los compuestos que contienen azufre incluyen, por
35 ejemplo, mercaptanos alifáticos, nafténicos y aromáticos, sulfuros (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo) di(bisulfuro de carbón) y polisulfuros, tiofenos y sus homólogos de cadena más larga y análogos, así como benzotiofenos y dibenzotiofenos. Otras impurezas pueden consistir en compuestos que contienen nitrógeno. La materia de alimentación de hidrocarburos se caracteriza por el hecho de que las impurezas de heteroátomos tienen
40 un átomo polar que facilitan la adsorción preferente.

Las mezclas de hidrocarburos, materiales de alimentación y flujos de alimentación, subproductos, hidrocarburos pesados y productos líquidos carbonados de alimentación a utilizar en la presente invención, se podrán definir, sin que estén limitados por ello, por los términos siguientes: "gasolina", "gasolina de craqueo", "combustible diésel",
45 "residuos pesados". El término "gasolina" se define como mezcla de hidrocarburos con punto de ebullición a una temperatura comprendida entre 30°C y unos 205°C o cualquier fracción de las mismas. Se incluyen entre los ejemplos de dicha gasolina, sin que ello sea limitativo, flujos de hidrocarburos de refinerías, tales como: nafta (también nafta de obtención directa), nafta de coquizado (coker), gasolina catalítica, nafta con reducción de la viscosidad ("visbreaker"), alquilato, isomerizados, reformado, y similares, así como sus combinaciones. El término
50 "gasolina craqueada" indica una mezcla de hidrocarburos con un punto de ebullición en un rango de temperatura comprendido entre unos 38°C y 205°C, y cualquier fracción de los mismos. Estos son los productos procedentes de procesos térmicos o catalíticos, cuyas moléculas de hidrocarburos de cadena larga son craqueadas en moléculas más cortas. Son ejemplos de procedimientos térmicos adecuados, sin que ello sea limitativo, los siguientes procedimientos: coquización ("coking"), craqueo térmico, visbreaking, y similares, así como combinaciones de los
55 mismos. Se incluyen entre los ejemplos de procedimientos de craqueo catalítico adecuados, sin que ello sea limitativo, los siguientes: craqueo catalítico de fluidos, craqueo de petróleos pesados y similares, así como combinaciones de los mismos. Por lo tanto, los ejemplos de gasolinas de craqueo incluyen, sin que ello sea limitativo, gasolina de coquizador ("coker"), gasolina de craqueo térmico, gasolina de visbreaking, gasolina craqueada catalíticamente, gasolina craqueada de petróleo pesado, y similares, así como combinaciones de las
60 mismas. El término "combustible diésel" que se ha mencionado, significa un líquido compuesto de una mezcla de hidrocarburos con punto de ebullición con un rango de temperaturas de entre 150°C y unos 370°C o fracción de las mismas. Estos flujos de hidrocarburos incluyen petróleo de ciclo ligero, queroseno, combustible para motores de reacción, combustible diésel de obtención directa ("straight-run") y finalmente diésel hidrotratado. El término "residuos pesados", que se utiliza en esta descripción está destinado a designar un fluido compuesto por una mezcla
65 de hidrocarburos, con punto de ebullición con un rango de temperatura comprendido entre 275°C y superiores, o

cualquier fracción de los mismos. Estos flujos de hidrocarburos incluyen fueloils, búnquer C, bitumen, mazut y residuales.

5 En alguno de los casos, la gasolina de craqueo puede ser fraccionada y/o hidrotratada antes de la eliminación de sus compuestos de azufre, utilizándola en un procedimiento de la presente invención como fluido que contiene hidrocarburos.

10 La composición del absorbente impregnado con catalizador en partículas que tiene un componente catalizador con valencia reducida en la presente invención es una composición que ofrece la capacidad de entrar en la reacción química y/o reaccionar físicamente con los compuestos de azufre. También es deseable que el absorbente elimine las diolefinas y otros compuestos formadores de gomas de la gasolina de craqueo.

Construcción de un absorbente impregnado con catalizador en partículas.

15 Estructura de soporte del absorbente

El portador para el catalizador puede ser carbón, zeolita, una perlita, o cualquier otro absorbente poroso adecuado estructuralmente. El catalizador es impregnado dentro del portador dentro de la estructura designada. El área designada del portador, el tamaño de poros del portador, así como la densidad de poros que rodean el catalizador hacia, el centro de concentricidad del portador, son en la misma medida importantes factores en el diseño de la estructura del portador. Normalmente, el área superficial variaría aproximadamente entre 500 hasta 2500 m²/g. El tamaño de los poros varía de 5 a 100 angstroms, mientras que la densidad aumenta hacia el centro del portador. El portador optimizado tendrá el máximo de área superficial (2500 m²/g) y el mayor tamaño de poros hacia el área externa (100 angstroms), manteniendo estas dimensiones sin cambios hacia el centro del portador, en el que se encuentra presente el catalizador. El principio general de optimización del portador consiste en incrementar los parámetros a los valores extremos, de manera que no se pierda la integridad de la estructura. Pueden actuar como catalizador un metal, álcali o metal alcalinotérreo, óxido metálico, una combinación bimetálica (combinación de metales).

30 Entre los materiales de carbón amorfo que son adecuados para su utilización con un soporte en partículas del catalizador descrito en esta invención, hay algunos productos conocidos como "carbón cebolla" ("onion carbón") o dicho en otras palabras, estructuras de carbón de microsferas. Estas estructuras son como cebollas con un diámetro de 100 angstroms y superior, que se introducen firmemente en el carbón circundante, representando lugares susceptibles de impregnación de catalizador o lugares de superficie para dicha función.

35 En general, los compuestos de carbón absorbente impregnados con catalizador son formados por la introducción de átomos o moléculas adicionales en la estructura huésped sin rotura de los enlaces químicos del material huésped. Los átomos de carbón del grafito están localizados en los puntos de una retícula hexagonal y se mantienen en su lugar debido a uniones covalentes relativamente fuertes. Las retículas hexagonales, por el contrario, son desplazadas entre sí y retenidas por fuerzas débiles de Van der Waals. La energía de unión más débil entre la retícula y muchos defectos hacen que las partículas de grafito sean susceptibles a la penetración del catalizador. Para la producción del absorbente de carbón impregnado con el catalizador de partículas, el polvo de grafito es tratado por calor en presencia de un agente gaseoso o líquido. La impregnación real empieza a la presión que depende de la polaridad y del desorden estructural del grafito. Esta es la razón por la que es posible realizar expansión hasta más de 100 veces de su tamaño de partículas original.

50 Una zeolita que puede ser utilizada en esta invención tiene una sustitución de cationes de sodio en una estructura sintética de faujasita con el catalizador, preferentemente Zn, Ag, Cu, Ni, Co, y Sn, o una combinación de los mismos, que incrementa la capacidad de adsorción de las faujasitas sintéticas en 1,5-3,0 veces para ciertos elementos objetivo o compuestos objetivo. También se ha indicado en la invención que estos absorbentes catalizadores creados en base a faujasitas sintéticas aumentan la capacidad de adsorción, incluso a concentraciones bajas de los elementos o compuestos objetivo, incluso por debajo de 1 ppm. Esta elevada capacidad de eliminar elementos y compuestos objetivo tiene como resultado un nivel incrementado de purificación del material alimentado. Estas zeolitas son adecuadas para su utilización, teniendo una proporción relativamente alta de sílice a alúmina y un tamaño de poros superior a unos 10 angstroms de diámetro. Las zeolitas sintéticas que son adecuadas para este objetivo son las siguientes: zeolitas X, Y, L, ZK-4, ZK-5, E, H, J, M, Q, T, Z, alfa y beta, tipos ZSM y omega. No obstante, las faujasitas preferentes son aquellas especialmente tales como zeolita Y y zeolita X que tienen un tamaño de poros superior a 10 angstroms de diámetro. Por ejemplo, la zeolita Y y la zeolita X, tienen un tamaño de poros de aproximadamente de 13 angstroms, que es suficientemente grande para la entrada de moléculas de los elementos y compuestos objetivo, mientras que las moléculas más grandes de elementos objetivo convertidos (oxidados) y compuestos pueden pasar.

65 La presente invención se caracteriza por el hecho de que un rango aceptable de intercambio iónico para iones catalizadores de la estructura de faujasita es aproximadamente de 50-75%. La transformación de contaminantes contenidos en elementos y compuestos objetivos es menos eficiente si los niveles de sustitución se encuentran por debajo de 50-75%. Por lo tanto, las formas de catalizador de zeolita faujasita con niveles de intercambio iónico

comprendidos aproximadamente de 50% a 75% poseen una capacidad para absorber ciertos elementos y compuestos objetivos, demostrando un elevado nivel de absorción de dichos compuestos, desde flujos de líquido.

5 Es preferible que el equilibrio de los iones en la estructura de faujasita sean metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos: de 25% a 50%, respectivamente, de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. Es deseable que los metales alcalinos y/o los metales alcalinotérreos se seleccionen de sodio, potasio, calcio y magnesio.

10 Es necesario indicar que el presente catalizador adsorbe los elementos y compuestos objetivos de manera reversible. Las zeolitas faujasita X o Y adsorben cantidades significativas de los elementos objetivo y compuestos objetivo por medio de absorción física en oposición a transición de óxidos de metal de otras zeolitas, tales como óxido de zinc y óxido de manganeso (los respectivos Zn, Ag, Cu ó Ni, Co, Sn) o una combinación de los mismos. Estos catalizadores de combinaciones bimetálicas pueden reabsorber estos elementos y compuestos objetivos por lavado con un disolvente polar orgánico o inorgánico. De este modo, se ha descubierto que estos absorbentes impregnados con catalizador en partículas pueden servir como adsorbentes regenerables que tienen capacidad
15 incrementada de adsorción de elementos y compuestos objetivos. El término "perlita", que se utiliza en esta descripción, es el término petrográfico que especifica una roca volcánica silícea, que es presente en la naturaleza en todo el mundo. Su propiedad distintiva, que la hace distinta a otros minerales volcánicos, es el hecho de que cuando se calienta a ciertas temperaturas adquiere capacidad de expansión de cuatro a veinte veces su volumen original. Cuando se calienta por encima de 815 a 875°C, la perlita triturada se expande a causa de la presencia del agua
20 combinada con la roca perlita en bruto. El agua combinada se evapora durante el proceso de calentamiento y crea un gran número de pequeñas burbujas situadas en partículas vítreas reblandecidas por el calor. Son estas pequeñas burbujas vítreas cerradas las que hacen tan ligera la perlita en peso. El peso de la perlita no puede ser superior a 2,0 libras por pie cúbico.

25 Las perlititas que se puede utilizar en esta invención se encuentran presentes en la composición de soporte del absorbente en una cantidad aproximada de 15 a 30% en peso. En la fabricación de una composición absorbente de este tipo para la presente invención, el componente de soporte es preparado usualmente por la mezcla de los compuestos del componente de soporte, óxido de zinc y estaño, perlita y alúmina en proporciones apropiadas por cualquier método o forma apropiada, que proporciona la mezcla íntima de dichos componentes para formar una
30 estructura sustancialmente homogénea que consiste en óxido de estaño y zinc, perlita y alúmina. Para conseguir la dispersión de estos componentes, se pueden utilizar cualesquiera medios de mezcla, por ejemplo, mezcladores basculantes ("tumblers"), recipientes o cubetas estacionarias, mezcladores por lote o continuos y mezcladores de impacto y otros.

35 Como resultado de esta mezcla, se forma un medio adsorbente, que es capaz de adsorber o producir la adsorción de elementos o compuestos objetivos, así como filtrar el material en partículas con respecto a soluciones polares de agua, hidrocarburos, subproductos de hidrocarburos, u otros compuestos líquidos carbonados. La presente invención da a conocer un absorbente resistente al desgaste impregnado con catalizador en partículas, que permanece estable en condiciones básicas del procedimiento, que se encuentran, en general, cuando se regeneran
40 materiales adsorbentes después de la adsorción o de la absorción de elementos o compuestos objetivo.

45 Las partículas adsorbentes más pequeñas incrementan tanto la transferencia de calor como la transferencia de masa para el material de alimentación en condiciones cambiantes. Las partículas más pequeñas son más difíciles de fracturar que las partículas grandes, porque las partículas más pequeñas tienen menos fallos, defectos o discontinuidades. Las partículas porosas de unas dimensiones determinadas son más resistentes que las partículas porosas de tamaño similar y menor sometidas a fractura.

50 Una desventaja de las partículas más pequeñas puede aparecer del hecho de que para condiciones cambiantes (tal como el tipo de líquido, temperatura de entrada y proporción de saturación de absorbente) se requiere una sección de flujo más pequeña. Esta exigencia es superada por la necesidad de un inventario de adsorbente más grande para una altura determinada de lecho, que se consigue por un diámetro más grande. La expansión de la altura del lecho puede ayudar a superar esa desventaja de las partículas pequeñas.

55 Sin estas características físicas exclusivas de los absorbentes, impregnados con catalizador en partículas, sería imposible obtener las numerosas ventajas de la presente invención. Otros materiales no incluyen tanto la baja densidad volumétrica del absorbente impregnado con catalizador de carbón y su elevada capacidad de absorción, bajo coste de su fabricación a partir de los materiales disponibles, así como su elevada capacidad de absorción. Debido al hecho de que el carbón ya ha sido utilizado anteriormente en algunas otras aplicaciones, se han desarrollado varios métodos económicos de fabricación para producir material que puede ser utilizado de manera
60 efectiva en la presente invención. En la mayor parte de estos procesos de fabricación dependen de la utilización de carbón como material inicial.

Fabricación de absorbente impregnado con catalizador en partículas

65 El componente o componentes catalizadores pueden ser incorporados en o dentro de la estructura del absorbente calcinado y preferentemente secados por pulverización por cualesquiera forma o procedimiento adecuado utilizado

para la incorporación de los componentes catalizadores en o dentro de dicho material de sustrato, tales como materiales en partículas secas y calcinados que tienen como resultado la formación de una composición absorbente impregnada con catalizador. Esta composición puede ser secada bajo cualesquiera condiciones apropiadas y calcinada en condiciones de calcinación terminando con la obtención de un absorbente impregnado con catalizador en partículas de mayor calidad, calcinado y seco. Las partículas calcinadas y secas pueden ser sometidas a continuación a reducción con ayuda de un agente reductor, preferentemente hidrógeno, para conseguir de esta manera la formación de una composición absorbente de acuerdo con la presente invención. Para incorporar los componentes catalizadores, se pueden utilizar los siguientes medios: impregnación, pulverización y combinaciones de los mismos.

Metales catalizadores

Los metales, óxidos de metales o compuestos que contienen metales del catalizador bimetalico seleccionado se pueden añadir a la composición por impregnación de la muestra con una solución acuosa u orgánica, que contiene el metal seleccionado óxido metálico o compuestos que contienen metal. Las partículas metálicas que contienen de 10 hasta 1000 átomos son capaces de formar los enlaces covalentes ligeros de los que se caracterizan los catalizadores de la presente invención. Si hay partículas de metal más grandes disponibles en una estructura, la intensidad de los enlaces químicos disminuye. Dado que la dimensión de las partículas metálicas aumenta, la unión química disminuye en intensidad final hasta un valor que, para el tamaño determinado de las películas metálicas no tiene significación más que para las intensidades de unión de los soportes de carbón convencionales.

El término "catalizador" utilizado en esta descripción significa una mezcla de catalizadores derivada de uno o varios metales, óxidos de metal o precursores de óxidos de metal. Con este objetivo, los metales son seleccionados del grupo siguiente: cobalto, níquel, hierro, manganeso, zinc, cobre, molibdeno, plata, estaño, vanadio, tungsteno y antimonio, en el que la composición catalizadora bimetalica se encuentra en estado de valencia sustancialmente reducida y en el que dicho catalizador se encuentra presente en una cantidad tal que puede proporcionar de manera efectiva la eliminación de elementos y compuestos objetivo del medio huésped. En el contexto de la presente invención, los metales de valencia baja se designan como metales en estado aivalente, monovalente y bivalente.

La combinación de catalizador bimetalico tiene propiedades físicas y químicas exclusivas que son importantes para la química de la composición absorbente de la invención y que se describe en la descripción actual. Estas combinaciones de catalizadores bimetalicos están formadas por cambio e intercambio directos de los átomos de metal soluto para los metales disolventes en la estructura cristalina. Existen tres factores básicos que son favorables para la formación de enlaces catalizadores bimetalicos: (1) las electronegatividades de ambos componentes son similares; (2) los radios atómicos de los dos elementos tienen que mostrarse dentro de 20% uno de otro, y finalmente, (3) las estructuras cristalinas de ambas fases son similares. Es deseable que los metales catalíticos (así como el metal elemental y el óxido de metal) utilizados en la composición del absorbente de la invención cumplan, como mínimo, dos de las tres exigencias antes mencionadas.

Preferentemente, el componente catalizador de valencia reducida es níquel, cobalto, plata, cobre, estaño, zinc o una combinación bimetalica. Normalmente, la cantidad de componente catalizador de valencia reducida se debe encontrar dentro de límites desde aproximadamente 15 a 40 % del peso total de la composición de absorbente. En los casos en los que un compuesto catalizador metálico está contaminado en el componente catalizador, la proporción de los dos metales que forman dicho catalizador bimetalico se debe encontrar en un rango aproximado de 10:1 a aproximadamente 1:10. En el presente procedimiento utilizado para implementar la presente invención, el componente catalizador es un compuesto catalizador bimetalico que comprende plata y cobre en una proporción de peso aproximada 1:1, níquel y cobalto en una proporción de peso aproximada de 1:1, o bien zinc y estaño en una proporción de peso aproximada de 2:1.

Para la impregnación de las partículas es deseable utilizar soluciones acuosas de un componente catalizador. Disolviendo compuestos que contienen metal, en forma de sales de metal, tales como, por ejemplo, un cloruro metálico, un nitrato metálico, un sulfato metálico y combinaciones de los mismos en disolventes tales como agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas y sus combinaciones, se obtiene la solución de impregnación requerida que está contenida en la solución acuosa formada. Es necesario que la proporción de peso del componente catalizador metálico con respecto al medio acuoso de dicha solución acuosa se encuentre en un rango de 2,0:1 a 2,5:1.

Después de que los materiales en partículas del absorbente o el absorbente soporte en base calcinada han sido impregnados con el componente catalizador, la composición obtenida es secada en primer lugar bajo las condiciones requeridas, y a continuación es calcinada. Como resultado de ello, se obtienen las partículas calcinadas y secas del absorbente catalizador que son sometidas a reducción por medio de un agente reductor adecuado, preferentemente hidrógeno, a efectos de producir una composición que tiene un componente catalizador sustancialmente de valencia reducida, preferentemente un componente catalizador de valencia cero. Este componente catalizador con valencia cero permitirá eliminar los elementos o compuestos objetivos del fluido de medio huésped.

Se pueden añadir compuestos catalizadores bimetálicos a los componentes de soporte antes del secado y calcinado o por impregnación del material en partículas de soporte calcinado y seco con una solución acuosa u orgánica que comprende los metales elementales, óxidos de metal o compuestos que contienen metal del grupo catalizador seleccionado después del secado o la calcinación iniciales.

Un procedimiento preferente de incorporación es la impregnación. A estos efectos, se utiliza cualquier técnica estándar para la impregnación del material húmedo (es decir, carga completa de los poros del material con una solución de los elementos de incorporación). La solución de impregnación que tiene la concentración deseable de un componente catalizador, impregna el soporte absorbente en partículas que puede ser sometido a continuación a secado y calcinado subsiguientes seguido de reducción con ayuda de un agente reductor, tal como hidrógeno. La solución de impregnación puede ser cualquier solución acuosa utilizada en las cantidades que permiten la impregnación completa de las partículas de componente de soporte a efectos de tener la cantidad apropiada de componente catalizador que proporciona, después de su reducción con un agente reductor, una cierta cantidad de componente catalizador reducido que es suficiente para eliminar elementos objetivo y compuestos objetivo de un medio huésped, siempre que este fluido sea tratado de acuerdo con el proceso tecnológico de la presente invención.

A efectos de preparar el material absorbente secado por pulverización, el componente catalizador puede ser añadido al material absorbente después de que haya sido secado mediante un pulverizador como componente de la mezcla original o se pueden añadir después de que la mezcla original haya sido secada inicialmente por pulverización y calcinada. Si se añade un componente catalizador al material absorbente secado por pulverización después de que ha sido secado por pulverización y calcinado, el material absorbente secado por pulverización se debe secar y calcinar una segunda vez. El secado del material absorbente secado por pulverización para la segunda vez debe tener lugar preferentemente a una temperatura comprendida en general en un rango aproximado de 90°C hasta unos 300°C. El periodo de tiempo requerido para llevar a cabo el secado una segunda vez se encuentra en general en un rango comprendido aproximadamente entre 1,5 horas y 4 horas, y es preferible que dicho secado efectuado por segunda vez sea llevado a cabo a una presión igual a la atmosférica. Después de secar por pulverización el material absorbente es calcinado, preferentemente en una atmósfera oxidante en presencia de oxígeno o de aire, bajo las condiciones requeridas. Se puede utilizar cualquier procedimiento de secado conocido (o procedimientos) tal como, por ejemplo, secado al aire, secado por calor y similares o combinaciones de los mismos. Se sugiere que la temperatura debe ser mantenida dentro de un rango de unos 480°C hasta unos 780°C durante las condiciones de calcinación, con la presión en un rango de unas 7 libras por pulgada cuadrada hasta unas 150 libras por pulgada cuadrada y durante un periodo de tiempo en un rango aproximado de 2 a 15 horas.

Las soluciones del metal seleccionado, que son formadas por el propio metal, óxido de metal o precursor de éste último, se pueden utilizar para impregnar el soporte de partículas. Esta impregnación se puede ejecutar paso a paso y después de que el soporte en partículas se ha secado, o secado y calcinado, antes de la adición del segundo componente metálico al soporte.

Después de la impregnación de las composiciones con el catalizador bimetálico apropiado, el material impregnado en partículas resultante es secado y calcinado en las condiciones antes mencionadas antes de ser sometido a reducción con participación del agente reductor, preferentemente hidrógeno. Después de que el catalizador bimetálico ha sido incorporado en el soporte de partículas, la valencia de los metales se puede reducir por secado de la composición resultante seguido de calcinación y finalmente por su reducción con participación de un agente reductor adecuado, preferentemente, hidrógeno, a efectos de producir una composición que contiene metales de valencia sustancialmente reducida, que se encuentran presentes en una cantidad suficiente para eliminar los elementos objetivo y compuestos objetivo del medio huésped.

En caso deseado, los componentes del catalizador metálico pueden ser añadidos al soporte individualmente en vez de realizar co-impregnación.

El producto resultante es una composición de absorbente capaz de absorber o adsorber elementos o compuestos objetivo, así como material en partículas de filtro de soluciones polares de agua, hidrocarburos, subproductos de hidrocarburo u otras sustancias líquidas carbonadas. La presente invención da a conocer un absorbente resistente al desgaste impregnado con catalizador en partículas que permanece estable en las condiciones que se encuentran habitualmente en la práctica cuando se regeneran los materiales absorbentes después de la absorción o adsorción de los elementos o compuestos objetivo.

Notas sobre el carbón

El procedimiento más preferente para obtener el carbón no estructurado consiste en vaporizar grafito puro en un aparato de tipo cerrado, que contiene, como mínimo, dos electrodos y que tiene una atmósfera inerte para producir una composición vaporizada. Es necesario enfriar el vapor rápidamente, de manera que la composición se pueda depositar sobre una superficie del aparato y/o los electrodos y retirar después cualesquiera impurezas contenidas en la composición por extracción con el disolvente.

5 Todo el material catalíticamente activo es fijado a la superficie del absorbente catalizador en partículas utilizado en la parte de oxidación-adsorción del procedimiento de la presente invención, de manera que es muy accesible para los componentes de la reacción y las propiedades catalíticas superiores de los catalizadores que contienen metal que se describen en la invención, se pueden explicar por este hecho. En el caso de los compuestos absorbentes de carbón, impregnados con el catalizador en partículas, una parte significativa del metal catalíticamente activo está situada en partículas macroscópicas del catalizador con el que está impregnado el absorbente de carbón, lo que mejora consiguientemente la selectividad para los componentes de la reacción objeto de catalización. La superior estabilidad de los catalizadores que contienen metal, según la presente invención, en comparación con un simple absorbente de carbón, se explica por los enlaces covalentes ligeros formados con las combinaciones de metal o bimetálicas.

15 Un aspecto de la invención que está asociado a los cambios cualitativos que se pueden conseguir en las propiedades catalíticas de los metales unidos químicamente, es particularmente interesante. Ha sido posible demostrar que las propiedades estructurales de las partículas de metal contenidas en los sistemas descritos en la invención difieren notablemente de las propiedades de los simples sistemas absorbentes de carbón. A estas diferencias estructurales se atribuyen las interacciones atractivas diferentes cualitativamente entre las partículas de metal y el sistema de soporte de carbón involucrado. No obstante, las diferencias estructurales en las partículas de metal no afectan solamente a la naturaleza geométrica; se supone que existen también diferencias en la estructura electrónica como resultado de las cuales los centros activos aparecen sobre la superficie del metal, lo que se considera que es el factor determinante para la catalización heterogénea de reacciones.

20 De acuerdo con el procedimiento utilizado en la presente invención, el carbón es vaporizado en una atmósfera no oxidante por la utilización de un arco eléctrico especial que se descarga, como mínimo, entre dos electrodos de grafito en un aparato de vacío. Durante ese procedimiento, un electrodo:

- 25
- a) funciona con corriente alterna o corriente continua bajo una presión de 100 Pa o menos y en un aparato de vacío cuyas paredes están refrigeradas depositándose el producto sobre las paredes refrigeradas, o bien
 - b) funciona con corriente continua bajo una presión de 1 a 100 kPa y longitudes de arco de 0,1 a 20 mm. En este caso, el producto se acumula sobre el electrodo conectado al polo negativo del suministro de potencia, o
 - 30 c) con corriente alterna bajo una presión de 1 a 100 Pa y longitudes de arco de 0,1 a 20 mm mientras el producto se acumula sobre los electrodos de carbón.

35 De forma opcional, según una de las realizaciones de la presente invención, el producto de a), b) ó c) puede reaccionar con un metal, un óxido de metal, un compuesto de valencia baja o una combinación de metales catalíticamente activos, tal como se ha indicado en lo anterior.

El grafito utilizado para este objetivo debe ser lo más puro posible. Es preferible trabajar en una atmósfera de gas inerte (gas noble), más preferentemente helio, argón o una mezcla de helio y argón.

40 En el caso de que el carbón no estructurado se obtenga de acuerdo con el procedimiento a), es recomendable enfriar las paredes del aparato de vacío con agua. No obstante, es posible utilizar algunos otros procedimientos de refrigeración u otros refrigerantes. Para preparar la producción de carbón, no estructurado es también ventajoso trabajar con dos electrodos de carbón dado que esta es la forma en la que están equipados los aparatos disponibles comercialmente. No obstante, para el método propuesto es también posible utilizar un equipo de arco eléctrico que tiene más de dos electrodos de grafito.

45 La reacción del carbón con el compuesto metálico se lleva a cabo preferentemente en ausencia de aire, de manera que el carbón de soporte está suspendido en un disolvente en el que es soluble el compuesto metálico. Es ventajoso trabajar a una temperatura elevada, preferentemente a la temperatura de reflujo del disolvente. Bajo estas condiciones, la reacción dura normalmente de 15 a 25 horas. Si el material de soporte contiene impurezas, estas deben ser eliminadas antes de entrar en la reacción, preferentemente por extracción con participación de un disolvente orgánico adecuado.

50 El rango de temperatura para la reacción del carbón con el metal fluctúa entre el punto de solidificación del disolvente y su punto de ebullición. El punto de ebullición del disolvente puede ser ligeramente más elevado debido a la aplicación de presión elevada.

55 Durante la fabricación del absorbente del carbón impregnado con catalizador en partículas según el procedimiento tecnológico de la presente invención, tiene lugar el choque térmico de los compuestos de carbón impregnados formados previamente. El procedimiento de oxidación y expansión del carbón ha sido descrito en la literatura con anterioridad y es bien conocido para cualquier especialista que tenga práctica en la técnica de fabricación de materiales de carbón. El volumen de la solución oxidante utilizada no es tan importante siempre que se encuentre suficientemente a disposición para distribuir la masa de partículas suspendidas y asegurar de esta manera una impregnación efectiva. La producción industrial en gran escala puede requerir volúmenes relativamente grandes o largos periodos de tiempo para la mezcla. En algunos casos, para acelerar la tasa de oxidación, la temperatura se puede elevar a un nivel entre 50°C y 100°C. Después de haber formado el absorbente impregnado con el catalizador

requerido, sus partículas son lavadas por completo con agua y a continuación son calentadas rápidamente a unos 100°C. Este calentamiento, que resulta en una expansión adicional, es llevado a cabo generalmente en un horno eléctrico, en el que es posible obtener sustanciales cantidades de partículas expandidas.

5 Dependiendo del procedimiento de fabricación utilizado, las densidades volumétricas del absorbente impregnado con catalizador en partículas puede variar. Estas propiedades son importantes en el caso en el que se refieren a la capacidad de absorción del absorbente impregnado con catalizador en partículas. En particular, cuanto menor es la densidad volumétrica, mayor es el área superficial específica y, por lo tanto, mayor la capacidad de absorción para elementos objetivo y compuestos objetivo. Igual que otros compuestos impregnados con catalizador en partículas, tal como se ha mencionado antes, estas partículas de absorbente impregnadas con carbón son resistentes a temperatura, envejecimiento y a muchos medios corrosivos.

15 Sería imposible obtener estas numerosas ventajas de la presente invención sin las exclusivas características físicas de los absorbentes impregnados con el catalizador en partículas. Otros materiales no llegan a combinar la densidad volumétrica baja del absorbente impregnado con catalizador con su elevada capacidad de adsorción, eficiencia en cuanto a costes para la fabricación a partir de materiales fácilmente disponibles y la elevada capacidad de absorción. Debido al hecho de que el carbón ha sido utilizado anteriormente para otras aplicaciones, se han desarrollado varios procedimientos de fabricación económicos para este material, que se pueden utilizar de manera efectiva en la presente invención. La mayor parte de estos procesos de fabricación se basan en la utilización de carbón de poco precio como material inicial.

Notas sobre la Zeolita

25 Para utilizar la zeolita como absorbente para esta invención, es necesario, igual que en una técnica de intercambio iónico, que uno o varios metales, tales como: plata, cobre, zinc, estaño, cobalto y níquel estén soportados sobre una zeolita. En particular, compuestos de plata, cobre y similares, se disuelven en agua para producir una solución acuosa, utilizando la cual tiene lugar el intercambio iónico. Los compuestos de los metales deben intercambiar sus iones con cationes en la zeolita y, de manera correspondiente, debería ser este compuesto metálico el que sea capaz de disolverse en agua y existir como metal en la solución acuosa. La presente solución acuosa es llevada a establecer contacto con una zeolita, y de acuerdo con un procedimiento general de intercambio iónico, incluye 1) un procedimiento de agitación, 2) un procedimiento de impregnación o bien 3) un proceso de flujo, siendo intercambiados los cationes de la zeolita con estos iones metálicos. Después de ello, la zeolita es lavada con agua y secada para obtener un absorbente según el procedimiento de la presente invención. A pesar del hecho que la zeolita puede ser calcinada después de secado, esto no es necesario en todos los casos.

35 Para producir un producto catalizador adsorbente final, el polvo de zeolita es mezclado a continuación con un aglomerante. Se pueden utilizar como aglomerante, minerales ordinarios o materiales sintéticos tales como arcillas (caolinita, bentonita, montmorillonita, atapulgita, esmectita, etc.), sílice, alúmina, alúmina hidratada, alúmina trihidratada, aluminosilicatos, cementos, etc. La mezcla es mezclada por completo y elaborada en sí misma y con 40 18-35% de agua para producir una pasta que es conformada a continuación con la estructura de partículas, esferas microesferas. El producto es lavado a continuación con agua desionizada para eliminar los iones en exceso, es secado y calcinado en un rango de temperatura comprendido entre unos 250°C y unos 550°C.

45 De acuerdo con la presente invención, los adsorbentes-catalizadores pueden proporcionar una protección mejorada y más fiable para los catalizadores en procedimientos comerciales a gran escala.

50 De manera típica, las zeolitas tienen relaciones molares sílice a alúmina aproximadamente valor 2, y los diámetros de poro promedio de unos 3 a 15 angstroms. También contienen de manera general, cationes de metales alcalinos tales como sodio y/o potasio, y/o cationes de metales alcalinotérreos tales como magnesio y/o calcio. Para incrementar la actividad catalítica de la zeolita, puede ser necesario reducir el contenido de metal alcalino de la zeolita cristalina a menos de aproximadamente 0,5% en peso. La reducción del contenido de metal alcalino, tal como es conocido en la práctica, se puede llevar a cabo por intercambio de uno o varios cationes tomados de los grupos IIB a VIII de la Tabla Periódica de Elementos.

55 Notas sobre Perlita

El procedimiento de fabricación de composiciones absorbentes de perlita, según la presente invención, que se pueden utilizar para la separación y eliminación consiste en las siguientes etapas:

- 60 (a) mezclar un componente de soporte a efectos de formar una mezcla con las consistencias siguientes: mezcla en húmedo, pasta para amasar, pasta simple, emulsión y similares, y sus combinaciones;
- (b) formación en partículas, preferentemente con la utilización de un procedimiento de secado por pulverización para transformar la mezcla en macropartículas, que representan las siguientes formas: gránulos, esferas, microesferas y similares, y combinaciones de las mismas, pero preferentemente, microesferas;
- 65 (c) secar el material en partículas en las condiciones requeridas que se han descrito anteriormente para formar partículas secas;

- (d) calcinar las partículas secas bajo las condiciones requeridas que se han dado a conocer para formar un material en partículas calcinadas;
- (e) incorporar, utilizando preferentemente un procedimiento de impregnación, un componente catalizador en el material en partículas calcinado para formar un absorbente impregnado con catalizador en partículas;
- 5 (f) secar el absorbente en partículas bajo las condiciones requeridas que se han dado a conocer anteriormente, para formar un absorbente impregnado con catalizador en partículas seco;
- (g) calcinar el absorbente en partículas, seco, en las condiciones requeridas que se han dado a conocer anteriormente, para formar un absorbente impregnado con catalizador en partículas, calcinado; y finalmente
- 10 (h) reducir el absorbente impregnado con catalizador en partículas, calcinado, con utilización de un agente reducir para efectos de producir una composición absorbente que tiene componente catalizador con valencia reducida y en el que el componente catalizador de valencia reducida se encuentra presente en una cantidad suficientemente efectiva para la eliminación de elementos y compuestos objetivo de un medio huésped, mientras el fluido que contienen dichos elementos y compuestos objetivo establece contacto con una composición absorbente (composiciones) de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

15 Cuando la perlita ha sido seleccionada como absorbente, cualquier compuesto adecuado de alúmina que tiene características similares a las características del cemento, que pueden ayudar a unir entre sí el compuesto en partículas, se puede utilizar como componente de alúmina del soporte de base. Para el presente caso, la alúmina es más preferible, pero también se pueden utilizar alúmina peptizada, soluciones de alúmina coloidal, así como de manera general, compuestos de alúmina producidos por deshidratación de hidratos de alúmina.

20 Todos los componentes del material de soporte son mezclados para obtener una mezcla resultante de forma que tiene las consistencias siguientes: mezcla húmeda, pasta de amasar, pasta simple, emulsión y similares. Esta mezcla resultante puede ser conformada a continuación para constituir el material en partículas siguiente: gránulos, esferas o microesferas. Por ejemplo, si la mezcla resultante es conformada adoptando la estructura de una mezcla húmeda, la mezcla húmeda puede ser densificada, secada en condiciones de secado tal como se ha explicado anteriormente, calcinada en condiciones de calcinación tal como se ha descrito anteriormente, y conformada posteriormente, o constituida en partículas, por medio de granulación de una mezcla densificada, seca, calcinada, para formar finalmente microesferas. Asimismo, por ejemplo, cuando la mezcla de los componentes del material de soporte tiene como resultado una consistencia de una pasta de amasar o pasta simple, la mezcla puede ser conformada para conseguir partículas. Las partículas resultantes son secadas a continuación en condiciones de secado y a continuación son calcinadas en condiciones de calcinación, tal como se ha indicado anteriormente. La mezcla resultante en forma de una emulsión es todavía más preferente porque, en este caso, la formación en partículas de la emulsión se consigue por secado por pulverización de la emulsión para formar microesferas que tienen una dimensión en el rango aproximado de 10 a 500 micras aproximadamente. Estas microesferas son secadas en condiciones de secado y calcinadas en condiciones de calcinación, tal como se ha indicado anteriormente.

35 Cuando se utiliza el procedimiento de pulverización para secado, para formar partículas, se puede utilizar un componente dispersante y este puede ser cualquier compuesto adecuado que activa la capacidad de secado por pulverización de la mezcla conformada en forma de emulsión. En particular, estos componentes son útiles a efectos de impedir depósito, precipitación, sedimentación, aglomeración, adherencia y formación de tortas de partículas sólidas en un medio fluido.

40 El sílice utilizado en la preparación de dichas composiciones absorbentes puede adoptar forma de sílice propiamente dicho o puede adoptar forma de uno o varios compuestos que contienen sílices. Para la presente invención, cualquier tipo apropiado de sílice puede ser utilizado en las composiciones absorbentes. Los ejemplos de dichos tipos de sílice pueden comportar diatomita, silicalita, sílice coloidal, sílice hidrolizado con llama, sílice hidrolizado, gel de sílice y sílice precipitado, sin embargo, la diatomita es la más preferente. Además, se pueden utilizar también compuestos de silicio que son convertibles en sílice, tales como ácido silícico, silicato sódico y silicato amónico. Es preferible que el sílice adopte forma de diatomita. El sílice se encuentra presente normalmente en la composición absorbente en una cantidad desde 20% aproximadamente del peso, hasta aproximadamente 60% del peso, mostrando el porcentaje en peso el contenido porcentual de sílice, considerándose 100% el peso total de la composición absorbente.

45 La alúmina se encuentra presente normalmente en la composición absorbente en una cantidad comprendida entre 5,0% hasta aproximadamente 20% del peso, mostrando el porcentaje en peso el contenido porcentual de alúmina, considerándose 100% el peso total del sistema absorbente. La utilización de zeolita y perlita es óptima, y más preferentemente cuando las propiedades de absorción en la etapa de oxidación de este procedimiento requieren las cualidades de adsorción específicas diseñadas por los elementos o compuestos objetivo o el medio huésped.

50 Por lo tanto, los resultados de la presente invención son los siguientes: el procedimiento tecnológico, de manera que los elementos y compuestos objetivo pueden ser eliminados satisfactoriamente de corrientes de aguas contaminadas, corrientes de hidrocarburos fluidos o corrientes de producto de alimentación y otros líquidos carbonados. Se debe indicar además que todos los objetivos vistos por la presente invención han sido conseguidos y sus ventajas han sido descritas en detalle.

5 De acuerdo con ello, todos los procedimientos que se han dado a conocer, sus realizaciones, instrumentalidades, peculiaridades y medios de realización tienen que ser aplicados en la práctica, pero no deben ser exhaustivos con las opciones antes mencionadas o formas precisas de llevar a cabo los principios que se han dado a conocer de la invención. Si bien la invención ha sido descrita en relación con realizaciones específicas, es evidente y comprensible que la invención no queda limitada a las realizaciones que se han dado a conocer.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de medios líquidos, que comprende la adsorción de impurezas contenidas en un medio líquido por un absorbente, separación y eliminación de las impurezas adsorbidas, caracterizado por el hecho de que las impurezas son oxidadas por mezcla del medio líquido con un agente oxidante utilizando el absorbente impregnado con catalizador en partículas, los óxidos de impurezas son adsorbidos, mientras que la separación y eliminación de estos últimos es realizada por el lavado del absorbente impregnado con catalizador en partículas con un disolvente polar, y la regeneración del absorbente llevada a cabo con la acción de calor y/o por soplado de un gas caliente.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que un medio líquido es fraccionado preliminarmente, teniendo las fracciones diferentes puntos de ebullición y concentraciones de impurezas, con el subsiguiente tratamiento separado de las fracciones.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el medio tratado es sometido a purificación adicional simple o múltiple.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los óxidos de impurezas son separados por destilación de un disolvente.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los medios líquidos es agua.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los medios líquidos es un hidrocarburo.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los medios líquidos son otros líquidos acuosos polares.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los medios líquidos son un subproducto de hidrocarburo.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los medios líquidos son otros líquidos carbonados.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las impurezas eliminadas son hidrocarburos.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que dicho hidrocarburo es seleccionado del grupo siguiente: petróleo en bruto, fueloil, aceite de máquinas, petróleo crudo, mazut, destilado de coque, nafta, queroseno, combustible diésel, benceno, tolueno y gasolinas.
12. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 5, en el que las impurezas eliminadas son otros sólidos no metálicos.
13. Procedimiento, según las reivindicaciones 6 u 8, en el que los medios líquidos son seleccionados del grupo siguiente: gasolina de craqueo, combustibles diésel, queroseno, destilados en vacío, fueloils, coquizador, mazut y nafta.
14. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 6, en el que las impurezas eliminadas son compuestos que contienen azufre.
15. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1, 5 ó 6, en el que las impurezas eliminadas son metales.
16. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 6, en el que las impurezas eliminadas son compuestos de nitrógeno, productos aromáticos y aromáticos polinucleares.
17. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que los compuestos de azufre comprenden, como mínimo, uno de los siguientes compuestos: tiofeno, mercaptano, benzotiofeno, dibenzotiofeno, naftobenzotiofeno, dinaftobenzotiofeno y tiofenos aromáticos de cadena larga relacionados, y los homólogos aromáticos y de alquilo de estos compuestos.
18. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que los medios líquidos son carbón líquido.
19. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la oxidación de impurezas es llevada a cabo utilizando aire como oxidante.

20. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la oxidación de impurezas es llevada a cabo utilizando oxígeno como oxidante.
- 5 21. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la oxidación de impurezas es llevada a cabo utilizando ozono como oxidante.
22. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la oxidación de impurezas es llevada a cabo utilizando peróxido como oxidante.
- 10 23. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la oxidación de impurezas es llevada a cabo en presencia de un absorbente impregnado con catalizador de partículas.
- 15 24. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 19, 20, 21, 22, en el que la disposición de un gas oxidante es llevada a cabo formando el gas oxidante en burbujas de tamaño micrónico.
- 20 25. Procedimiento, según la reivindicación 23, en el que el absorbente impregnado con catalizador en partículas está formado por un metal, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, óxido de metal, o una combinación bimetálica (combinación de metales) y el catalizador está impregnado en un material en partículas de carbón, sílice o una alúmina, una zeolita, una forma de perlita, o cualquier otro absorbente poroso apropiado estructuralmente.
- 25 26. Procedimiento, según la reivindicación 23, en el que el absorbente impregnado en catalizador en partículas comprende metales catalizadores seleccionados a partir del grupo siguiente: cobre, zinc, plata, níquel, cobalto, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, tungsteno, antimonio y estaño.
- 30 27. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 25, 26, en el que el absorbente impregnado con catalizador en partículas incluye el componente catalizador que comprende un componente catalizador bimetálico, que a su vez debe comprender una proporción de dos metales que forman dicho componente en un rango aproximado de 10:1 a aproximadamente 1:10.
- 35 28. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que en el absorbente impregnado con catalizador en partículas, el metal catalizador es plata o cobre, o una mezcla de los mismos.
29. Procedimiento, según la reivindicación 28, en el que de acuerdo con la composición bimetálica de catalizador, el componente catalizador es un componente catalizador bimetálico que comprende plata y cobre en una proporción en peso de aproximadamente 1:1.
- 40 30. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que en el absorbente impregnado con catalizador en partículas, el metal catalizador es cobalto o níquel, o una mezcla de los mismos.
- 45 31. Procedimiento, según la reivindicación 30, en el que de acuerdo con la composición bimetálica de catalizador, el componente catalizador es un componente catalizador bimetálico que comprende níquel y cobalto en una proporción en peso de aproximada de 1:1.
- 50 32. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que en el absorbente impregnado con catalizador en partículas, el metal catalizador es zinc o estaño, o una mezcla de los mismos.
- 55 33. Procedimiento, según la reivindicación 32, en el que de acuerdo con la composición bimetálica de catalizador, el componente catalizador es un componente catalizador bimetálico que comprende zinc y estaño, en una proporción en peso aproximada de 2:1.
- 60 34. Procedimiento, según las reivindicaciones 25 ó 26, en el que el absorbente impregnado con catalizador en partículas, comprende el componente de metal catalizador de valencia reducida, en general en un rango de 15 a 40 por ciento en peso del peso total de la composición absorbente.
- 65 35. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que el absorbente impregnado con catalizador en partículas comprende metales alcalinos o metales alcalinotérreos seleccionados del grupo siguiente: sodio, potasio, calcio y magnesio.
36. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que la estructura porosa absorbente del absorbente impregnado con catalizador en partículas es carbón.
37. Procedimiento, según las reivindicaciones 23 ó 36, en el que la reacción del carbón con el compuesto metálico se lleva a cabo preferentemente en ausencia de aire, mientras que el carbón de soporte se encuentra en suspensión en dicho disolvente, en el que es soluble el compuesto metálico.

38. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que la estructura porosa absorbente del absorbente impregnado con catalizador en partículas es una zeolita.
- 5 39. Procedimiento, según la reivindicación 38, en el que es preferente utilizar zeolitas tales como faujasitas, particularmente zeolita Y y zeolita X, especialmente las que tienen un tamaño de poros superior a 10 angstroms de diámetro.
- 10 40. Procedimiento, según la reivindicación 39, en el que el intercambio iónico de iones catalizadores en la estructura de faujasitas se considera aceptable si se encuentra en un rango aproximado de 50-75%.
- 15 41. Procedimiento, según la reivindicación 25, en el que la estructura porosa absorbente del absorbente impregnado con catalizador en partículas es una forma de perlita.
42. Procedimiento, según la reivindicación 41, en el que la perlita se encuentra presente en la composición de soporte del absorbente en una cantidad de 15 a 30 por ciento en peso.
- 20 43. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el disolvente es un disolvente orgánico y/o inorgánico polar, que incluye productos aromáticos, aromáticos halogenados, compuestos organoclorados, cetonas y alcoholes.
44. Procedimiento, según la reivindicación 43, en el que el disolvente polar inorgánico es uno de tolueno, acetona, metanol, etanol, diclorometano, dicloroetano.
- 25 45. Procedimiento, según la reivindicación 43, en el que el disolvente polar orgánico es diclorobenceno.
46. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el disolvente polar es una combinación de disolventes siguientes: incluyendo aromáticos, aromáticos halogenados, organoclorados, cetonas y alcoholes.
- 30 47. Procedimiento, según la reivindicación 46, en el que las combinaciones de disolventes polares se seleccionan de la lista siguiente: tolueno, diclorobenceno, diclorometano, dicloroetano, ciclopentano, acetona, etanol y metanol.
48. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que, para el secado del absorbente impregnado con catalizador en partículas, es calentado hasta una temperatura de 15°C a 150°C, dependiendo de la velocidad de evaporación del disolvente polar utilizado para lavar el absorbente.
- 35 49. Procedimiento, según la reivindicación 48, en el que se utiliza el insuflado de gas caliente además de la acción térmica.