

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 941**

51 Int. Cl.:

B01D 11/04 (2006.01)

B01D 17/04 (2006.01)

C10G 27/04 (2006.01)

C10G 33/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2011 E 11743908 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2600955**

54 Título: **Proceso de separación**

30 Prioridad:

03.08.2010 US 849408

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

03.06.2016

73 Titular/es:

**MERICHEM COMPANY (100.0%)
5455 Old Spanish Trail
Houston, TX 77023, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 572 941 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

Proceso de separación

5 Campo de la invención

10 Nuestra invención se refiere, en líneas generales, a una nueva tecnología de separación que usa la elevada área superficial y las propiedades coalescentes de fibras colgantes verticales de elevada área superficial para conseguir una rápida separación de dos líquidos inmiscibles. Una aplicación específica de nuestra invención se refiere a un proceso mejorado de separación que se realiza en un único recipiente donde una mezcla de disulfuros y solución cáustica creada durante un proceso para la retirada de azufre y otros contaminantes de los hidrocarburos, incluyendo gas licuado del petróleo ("LPG"), se separa en una corriente cáustica acuosa para reciclado y una corriente orgánica que contiene los disulfuros. Nuestra invención reduce significativamente los tiempos de residencia de separación, reduciendo de este modo los costes del equipo y mejorando la eficacia global del proceso.

15 Antecedentes

20 La separación de dos líquidos inmiscibles en dos capas distintas de líquido para la recuperación de cada uno es bien conocida en la técnica. Sin embargo, la mayoría de los dispositivos de separación dependen principalmente de recipientes grandes que usan la gravedad y tiempos largos de residencia para conseguir la separación de fases o la formación de distintas capas. Como alternativa, se consigue una separación física forzada de los dos líquidos usando dispositivos mecánicos complejos, tales como centrifugas, que también requieren una gran aportación de energía, o usando membranas con características de permeabilidad selectiva. Con la necesidad apremiante de procesos más económicos que también sean más compactos para conservar espacio, se necesita una separación más eficaz y más pequeña.

30 El decreto de la Ley de Aire Limpio de Estados Unidos de 1990 ha alcanzado su cénit en América del Norte con el requisito de que la combinación de gasolina contenga menos de 10 wppm de azufre. Esto significa, desde un punto de vista práctico, que la refinera normalmente fabrica una combinación de gasolina que contiene menos de 5 wppm para permitir la contaminación de los conductos de azufre residual "adherente" a las paredes procedente del transporte previo y la precisión del método de ensayo estipulado por la Ley de Aire Limpio.

35 Otra consecuencia de la Ley de Aire Limpio de 1990 ha sido la inhabilitación de las pequeñas refineras ineficientes en América que ha sido de más de 330 refineras en 1980 a menos de 175 refineras en 2007. No se han construido nuevas refineras en los últimos 25 años, pero las expansiones de las refineras y las importaciones han satisfecho la demanda de gasolina en América.

40 Las refineras existentes también han pasado por operaciones de Unidad de Destilación Fraccionada Catalítica de Fluidos de mayor intensidad para reducir la cantidad de combustible pesado mientras se produce gasolina adicional de mayor octanaje y producción aumentada de olefina. Estas olefinas son propano/propileno y butano/isobutano/isobutileno. Estas son materias primas para la siguiente etapa de procesamiento que es una unidad de alquilación. Algunas refineras alquilan amilenos(penteno) dependiendo de sus modelos económicos.

45 La mayoría de refineras usan una unidad de alquilación de HF (ácido fluorhídrico) o de ácido sulfúrico para alquilar butilenos mixtos o propilenos mixtos y butilenos. La alquilación es un proceso donde el isobutano reacciona con la olefina para crear una parafina de cadena ramificada. Como el azufre es perjudicial para el proceso de alquilación, se sitúa un sistema de tratamiento cáustico en la mayoría de refineras para extraer los metil y etil mercaptanos fácilmente extraídos y los propil mercaptanos más difíciles presentes en la corriente mixta de gas licuado de petróleo ("LPG") olefínico.

50 Típicamente, se emplean contactores líquido-líquido para el tratamiento cáustico y en algunos casos contactores FIBER FILM®, que están comercializados y vendidos por la Merichem Company (Houston, TX) y como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 3.758.404; 3.977.829 y 3.992.156. Para conservar ácido, casi siempre se emplea un regenerador cáustico. Un esquema típico de flujo de proceso para el tratamiento de LPG implica un primer tratamiento cáustico usando al menos un contactor líquido-líquido para extraer los contaminantes de azufre, típicamente mercaptanos, del suministro de LPG, que genera una solución cáustica "consumida" que es rica en mercaptano o el llamado ácido rico, que separa el LPG en el contactor, oxidando el ácido rico para convertir mercaptanos en disulfuros (típicamente mencionado como aceite disulfuro ("DSO")) que genera una solución cáustica "oxidada", y después usando un separador por gravedad para separar el DSO de la solución cáustica oxidada. En algunos casos, se usa un lecho de carbón granular junto con el dispositivo de sedimentación por gravedad como coalescedor para ayudar adicionalmente en la separación del DSO del ácido oxidado. Una vez retirado el DSO, el ácido regenerado puede después reciclarse y mezclarse con ácido de composición nueva y usarse en los contactores líquido-líquido para tratar el suministro de LPG.

65 El documento US 2008/0308503 A1 y su continuación parcial US 2010/0320124 A1 describen un proceso de separación para separar dos o más líquidos inmiscibles usando tecnología de película de fibra. Este proceso de

separación es útil en la separación de aceite disulfuro formado durante la oxidación de la solución cáustica consumida que se usó para retirar los contaminantes de azufre de los hidrocarburos ligeros.

5 Como se menciona, el uso de dispositivos de sedimentación por gravedad en los procesos de la técnica anterior está acosado por las necesidades de largos tiempos de residencia, especialmente cuando se aplica a la separación de DSO de una solución cáustica oxidada. Estos tiempos largos de residencia impactan negativamente sobre la economía del proceso de tratamiento cáustico. Además, los sedimentadores por gravedad de la técnica anterior son piezas relativamente grandes del equipo. Asimismo, los dispositivos de separación forzada, tales como centrífugas, son dispositivos mecánicos complejos que requieren gran aportación de energía para funcionar. Nuestra invención
10 ahora resuelve los problemas encontrados en el equipo de separación de la técnica anterior cuando dos líquidos inmiscibles necesitan separación y, particularmente, cuando se aplica para la separación de DSO de soluciones cáusticas. En particular, nuestra invención realiza el proceso completo en una única columna. Nuestra invención utiliza adicionalmente dos nuevas mejoras que pueden emplearse por separado o en combinación. La primera implica el uso de la tecnología FIBER FILM®, que típicamente es la única encontrada en aplicaciones de contacto líquido-líquido, y la segunda implica el uso de inyección de disolvente antes de la oxidación de la solución cáustica consumida. Nuestro proceso también puede usar una o más etapas de pulido después de la separación de DSO para retirar adicionalmente el DSO residual de la solución cáustica oxidada. Tiempos de residencia enormemente reducidos y la reducción en el tamaño del equipo se traducen en un método extremadamente económico de retirada de los compuestos de azufre del LPG y, por consiguiente, se minimizan el capital y los costes de funcionamiento.
15 Estas y otras ventajas llegarán a ser evidentes de partir de la siguiente descripción más detallada de la invención.

Sumario

25 Como se ha mencionado, nuestra invención se refiere a un proceso mejorado de separación para separar una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles en una única torre, columna, o recipiente usando la tecnología FIBER FILM® y encuentra aplicación específica en la separación de DSO y otros hidrocarburos de una solución cáustica. Nuestra invención consigue tiempos de residencia de separación muchas veces más rápidos que los sedimentadores convencionales por gravedad usen dichos sedimentadores convencionales o no coalescedores de lecho de carbón. Además, hemos descubierto que usar una pequeña cantidad de disolvente añadida antes de la etapa de oxidación mejora adicionalmente el rendimiento de separación sobre la tecnología convencionales de sedimentador por gravedad.
30

Aunque es bien conocido el uso de la tecnología FIBER FILM® en aplicaciones de contactor líquido-líquido de equicorriente en que dos líquidos inmiscibles contactan entre sí para transferencia potenciada de masa de ciertos compuestos, la técnica no ha reconocido que la tecnología FIBER FILM® es capaz de realizar una separación real de dos líquidos inmiscibles suministrados como una mezcla en una única corriente y que dos o más fases de contactor, conteniendo cada una múltiples fibras colgantes verticales, pueden configurarse de un modo contra-corriente para conseguir separación aún mayor sin multiplicar el consumo de disolvente. Esto es a pesar del hecho de que la tecnología FIBER FILM® se ha comercializado durante más de 35 años, aunque la necesidad de un proceso de separación eficaz y mejorado existía desde hace mucho tiempo. Asimismo, desconocemos el uso de la tecnología FIBER FILM® para la separación porque las fibras no proporcionan la selectividad resultante de la restricción de tamaño físico como en la tecnología de membrana, ni fuerza la separación física mediante una gran aportación de energía tal como en la tecnología de centrífuga. En su lugar, nuestra invención utiliza fibras de gran área superficial para formar delgadas películas de líquido dentro de las cuales se consigue un efecto coalescente debido a una longitud de paso drásticamente restringida.
35
40
45

En procesos de la técnica anterior, tal como se muestra en las patentes de Estados Unidos n.º 5.017.294 (Derrieu) y 5.480.547 (Williamson), los procesos están diseñados para separar gotas acuosas (donde la fase acuosa es discontinua) de hidrocarburo orgánico (que es continuo). Cuando se utilizan fibras, las gotas acuosas humedecerían la superficie de las fibras y se unen para recubrir las fibras y escurren a lo largo de las fibras. Sin embargo, no se sabía o no era obvio si dicha tecnología FIBER FILM® podría usarse para separar gotas orgánicas de una fase acuosa continua cuando las fibras se pueden humedecer por la fase acuosa. Asimismo, no conocíamos el nivel de separación de hidrocarburo orgánico que podía conseguirse mediante dicha tecnología. Hemos descubierto sorprendentemente que la separación de gotas orgánicas o materia orgánica disuelta procedente de solución cáustica acuosa es, de hecho, posible usando la tecnología FIBER FILM®. En nuestra invención, las fibras aún pueden humedecerse por la fase acuosa, sin embargo, las gotas de hidrocarburo orgánico y materia orgánica disuelta se unen, no a causa de su contacto con las fibras, sino a causa del límite impuesto sobre ellas por el corto paso en que pueden moverse alrededor de la delgada película de la fase acuosa que se forma alrededor de la fibra. Una mirada más profunda a los procesos de la técnica anterior mencionados anteriormente indica que esos procesos están dirigidos a retirar gotas acuosas o la llamada "agua" libre y no son eficaces para retirar el agua disuelta de una fase orgánica. En nuestra invención, retirados las gotas orgánicas libres, así como la materia orgánica disuelta (disolvente + DSO).
50
55
60

65 Como se usa en este documento, se entiende que aceite disulfuro o DSO incluye una mezcla de posibles disulfuros, incluyendo dimetil disulfuro, dietil disulfuro, metil etil disulfuro y disulfuros superiores. Asimismo, se entiende que el término mercaptano incluye cualquiera de una clase de compuestos de organoazufre que son similares al alcohol y

fenol, pero que contienen un átomo de azufre en lugar del átomo de oxígeno. Compuestos que contienen -SH como grupo principal unido directamente al carbono se llaman "tioles".

Un aspecto de nuestra invención implica el uso de solamente una única pieza de equipo (es decir, una única torre) para oxidar una corriente orgánica para convertir los contaminantes seguido por una separación de al menos dos líquidos inmiscibles tales como, aunque sin limitación, una mezcla de agua, o una solución acuosa, e hidrocarburos. Esta mezcla se suministra como una corriente única a un dispositivo de separación donde la corriente única contacta con un haz de fibras de elevada área superficial. Según la mezcla contacta y recorre las numerosas fibras individuales, se forma una película delgada de líquido alrededor de cada fibra y se consigue un efecto coalescente debido a la longitud de paso drásticamente restringida dentro de la película de líquido. Junto con el área superficial excepcionalmente elevada de las películas de fibra, los dos líquidos se separan rápidamente uno del otro y forman dos capas distintas en una zona de recogida en la parte inferior del dispositivo de separación. Las dos capas de líquido distintas, una capa inferior que comprende el líquido de mayor densidad y una capa superior que comprende el líquido de menor densidad, permiten que cada una se extraiga por separado del dispositivo de separación. Ejemplos de mezclas que se benefician del nuevo proceso de separación de nuestra invención incluyen, aunque sin limitación, mezclas de hidrocarburos, tales como propano, butanos, pentanos, condensado, gas natural, gas de regeneración de tamiz molecular, diésel, queroseno, gasolina, aceites lubricantes, crudo ligero, aceite comestible, biocombustible, biodiesel, productos de reacción de biodiesel, y cualquier producto de reacción procedente de plantas petroquímicas tales como polioles, POSM, y cloruro de vinilo y agua, con agua o una solución acuosa, incluyendo soluciones ácidas, neutras o básicas que pueden contener sales disueltas y otros constituyentes orgánicos o inorgánicos. Como resultado de usar la tecnología FIBER FILM®, hemos descubierto sorprendentemente que los tiempos de residencia se reducen enormemente en un orden de magnitud en comparación con el equipo convencional de sedimentación por gravedad. Creemos que esto está causado por el área superficial interfacial aumentada en comparación con un separador convencional por gravedad (CGS), incluso en circunstancias donde el CGS usa un lecho de carbón como coalescedor.

Nuestra invención también encuentra una aplicación específica en procesos para retirar contaminantes de azufre de LPG y otras corrientes de hidrocarburo donde se suministra una corriente de compuestos de mercaptano que contiene ácido rico a un oxidante. La oxidación de los compuestos de mercaptano para formar DSO a un nivel de conversión del 90 % o mayor en presencia de un gas que contiene oxígeno, que provoca la formación de una mezcla de DSO, ácido y gas; el suministro de esta mezcla como una única corriente a un dispositivo de separación donde la mezcla contacta con un haz de fibras colgantes verticales; la separación del DSO del ácido dentro del dispositivo de separación formando dos capas líquidas distintas en una zona de recogida en la parte inferior del dispositivo de separación, donde la capa inferior comprende una fase cáustica y la capa superior comprende DSO; y la retirada del DSO del dispositivo de separación por extracción de una parte de la capa superior y la retirada del ácido del dispositivo de separación por extracción de una parte de la capa inferior.

Aunque la técnica ha reconocido que puede usarse sedimentación por gravedad para separar el agua (o una solución acuosa) de hidrocarburos, esas técnicas de separación de la técnica anterior típicamente requieren el uso de uno o más contactores líquido-líquido corriente abajo del CGS donde se usa un flujo de disolvente para lavar la solución cáustica oxidada separada para extraer el DSO residual hasta niveles aceptable de modo que el ácido sea adecuado para su reciclaje de vuelta a la sección de contactor líquido-líquido principal donde se suministran hidrocarburos contaminados, tales como LPG. Nuestra invención reemplaza tanto el CGS como los contactores líquido-líquido corriente abajo con un único recipiente de proceso que contiene el oxidante y una o más fases de separación que utilizan fibras colgantes verticales. Esto ahorra claramente capital y costes de funcionamiento, pero también ahorra bienes raíces valiosos porque el espacio que ocupa es mucho más pequeño que la combinación del CGS y los contactores líquido-líquido. Como se ha mencionado, es bien conocido el uso de la tecnología FIBER FILM® en aplicaciones de contactor líquido-líquido; sin embargo, desconocemos cualquier tecnología FIBER FILM® para realizar la separación de dos líquidos inmiscibles, como hidrocarburo rico en DSO y ácido. Nuestra invención no requiere adición de ningún disolvente para lograr la separación del DSO de la solución cáustica oxidada. Exclusiva de nuestra invención es la necesidad de solamente una corriente única que contenga una mezcla de los líquidos inmiscibles que se están suministran al dispositivo separador que contiene el haz de fibras. No se necesitan corrientes de proceso adicionales para lograr la separación. En una aplicación específica de nuestro proceso, fuimos capaces de separar DSO de la solución cáustica oxidada hasta por debajo de 5 ppm en el ácido. Nuestra invención también encontrará utilidad en aplicaciones de proceso inverso donde se usa una solución acuosa ácida para extraer compuestos básicos de un líquido, tal como un líquido basado en hidrocarburo. El único factor importante es que se usa solamente un único recipiente y al menos dos líquidos inmiscibles que dejan la sección de oxidante se suministran como una mixture en una corriente única a al menos un separador usando fibras colgantes.

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

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra esquemáticamente una posible realización del proceso de nuestra invención usando la tecnología FIBER FILM® para separar DSO de ácido, donde se añade una pequeña corriente de disolvente

antes de la etapa de oxidación;

La Figura 2 es una representación gráfica que muestra la eficacia de nuestra invención en comparación con un separador convencional por gravedad.

La Figura 3 muestra otra posible realización de nuestra invención que tiene un diseño de torre única con el oxidante en la parte superior y dos separadores FIBER FILM® (FFS) en serie por debajo del oxidante; y

La Figure 4 muestra un esquema del diseño de torre única de nuestra invención con el oxidante en la parte superior y cuatro separadores FIBER FILM® (FFS) en serie por debajo del oxidante.

Descripción detallada

Como se ha indicado, nuestra invención se refiere a un nuevo proceso para la separación de al menos dos líquidos inmiscibles en una mezcla usando la tecnología FIBER FILM®. Una aplicación específica de nuestra invención se refiere un tratamiento cáustico de hidrocarburos, tal como LPG para retirar los contaminantes, tales como compuestos de azufre, que son perjudiciales para los procesos corriente abajo. En particular, nuestra invención reemplaza los sedimentadores convencionales por gravedad o la tecnología de separación forzada, tales como centrífugas, con un recipiente de separación que emplea fibras de elevada área superficial para separar contaminantes de azufre oxidados de la solución cáustica. Este nuevo uso de fibras colgantes verticales con elevada área superficial reduce drásticamente el tiempo de residencia típicamente necesario para la separación en un orden de magnitud. Además, hemos descubierto que la adición de una pequeña corriente de disolvente en, o corriente arriba del oxidante, mejora adicionalmente el rendimiento de separación corriente abajo cuando se usa la tecnología FIBER FILM®.

La Figura 1 ilustra una realización de nuestra invención donde se suministra el suministro de LPG, contaminado con compuestos de mercaptano, por ejemplo, mercaptida de etilo, mediante la línea 1 a una sección de tratamiento cáustico 3. El diseño específico de la sección de tratamiento cáustico no es crítico para nuestra invención; sin embargo, un diseño preferido incluye contactores escalonados que funcionan en una configuración contra-corriente, usando una configuración de contactor más preferida fibras colgantes en contactores líquido-líquido. Estas, así como otras configuraciones de contactor, son bien conocidas para los expertos en la materia. Se suministra ácido débil mediante la línea 5 a la sección de tratamiento con contactor 3 donde se mezcla con LPG introducido mediante la línea 1. El ácido usado en nuestra invención puede ser cualquier tipo conocido en la técnica de suavizado de hidrocarburos, incluyendo soluciones que comprenden NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, amoníaco, extracción de ácidos orgánicos, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ácido comprende soluciones acuosas de hidróxido potásico y soluciones acuosas de hidróxido sódico que tienen una concentración de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 %, más preferiblemente de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 25 %, aún más preferiblemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 %, en peso de hidróxido alcalino.

Se retira el LPG sustancialmente libre de azufre de la sección de contactor 3 mediante la línea 7 y se usa en posteriores procesos, por ejemplo, en la unidad de alquilación. Por sustancialmente libre de azufre se entiende que el LPG tiene un nivel de azufre de <150 ppm de azufre total, preferiblemente <20 ppm de azufre total y más preferiblemente <10 ppm de azufre total. La solución cáustica de la sección de contactor 3 es una solución cáustica rica que se retira mediante la línea 9. El ácido rico contiene los mercaptanos y otros contaminantes de azufre extraídos del suministro de LPG.

El ácido rico de la sección de tratamiento cáustico después se suministra al oxidante 10. Como con los contactores líquido-líquido, el diseño exacto del oxidante no es crítico para nuestra invención y puede usarse cualquiera de varios diseños de oxidante, tales como oxidantes de burbujas de aire, compactado sólido no catalítico y tecnología de catalizador sólido. Un oxidante preferido es uno que contiene un lecho sólido de catalizador, preferiblemente un catalizador que contiene un metal activo, tal como cobalto, impregnado sobre un soporte sólido, por ejemplo, carbono activado. Un catalizador muy preferido es uno vendido en el mercado por Merichem Company con la marca registrada ARI™-120L. En una realización alternativa de nuestra invención se introduce una corriente de disolvente de pequeño volumen 11 al oxidante 10 junto con la corriente cáustica rica. Esta corriente de disolvente puede mezclarse con el ácido rico antes de entrar en el oxidante o se inyecta como una corriente diferente en el oxidante. El disolvente puede ser cualquier hidrocarburo ligero que ayude en la separación corriente abajo del DSO de la solución cáustica después de la oxidación. Puede usarse cualquier hidrocarburo relativamente ligero o mezcla de dichos hidrocarburos como disolvente en nuestra invención, sin embargo, los disolventes preferidos incluían nafta y queroseno. Aunque el mecanismo exacto del modo en que el disolvente mejora la separación de DSO del ácido oxidado no se conoce específicamente, una teoría es que el disolvente tiene una solubilidad mucho mayor de DSO que el ácido, con proporcionando su diferencial de solubilidad una fuerza impulsora de extracción. Este efecto se aumenta adicionalmente realizando el proceso en un dispositivo FIBER FILM® que proporciona mayor área superficial interfacial. La cantidad de di solvente, basada en el porcentaje de volumen del suministro cáustico rico, inyectado en el oxidante, con el ácido rico o por separado, no es especialmente crítica para nuestra invención siempre que se use una cantidad mínima para mejorar el rendimiento de separación corriente abajo. Como se ha mencionado, se necesita solamente un pequeño volumen de disolvente, con un intervalo preferido de inyección mínima de disolvente de aproximadamente el 0,1 % en vol. a aproximadamente el 10,0 % en vol., preferiblemente de aproximadamente el 0,5 % en vol. a aproximadamente el 5,0 % en vol., del suministro cáustico rico mediante la línea 9.

Además de los suministros cáustico rico y de disolvente al oxidante, se introduce aire u otro gas o gases que contienen oxígeno al oxidante a través de línea 12. La cantidad de gas que contiene oxígeno añadida al oxidante es suficiente para conseguir una oxidación del 95+ % de los compuestos de mercaptano originalmente presentes en el LPG en compuestos disulfuro, mucho más preferiblemente una oxidación del 99+ %. Un intervalo preferido de condiciones de funcionamiento para el oxidante incluye una temperatura de aproximadamente 297 K (23,89 °C) a aproximadamente 367 K (93,33 °C) y un caudal de ácido de tanto como 10 LHSV, pero preferiblemente de aproximadamente 311 K (37,78 °C) a aproximadamente 339 K (65,56 °C) y menos de 5 LHSV. La presión de funcionamiento de nuestro proceso no es crítica siempre que mantenga la corriente del proceso en un estado líquido.

El flujo saliente del oxidante 10, o el ácido oxidado, que es una mezcla de ácido y DSO, se retira mediante la línea 13 del oxidante 10 y se pasa al separador 14 donde el DSO se separa del ácido usando fibras colgantes verticales. El separador 14 puede ser cualquier dispositivo que use una columna de fibras apretadamente compactadas y que proporcione gran área superficial. Como se ha mencionado, dicha tecnología de película de fibras se ha usado en el pasado en contactores líquido-líquido para facilitar la transferencia de masa de compuestos químicos de un líquido a otro líquido, pero según nuestro entendimiento, nunca se ha empleado solamente con el propósito de separar una mezcla de dos o más líquidos inmiscibles. El diseño de estos contactores líquido-líquido de película de fibras se ha descrito en diversas referencias, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 3.758.404, 3.992.156, 4.666.689, 4.675.100 y 4.753.722. Nuestra invención es la primera que utiliza la tecnología de película de fibras en una aplicación de separación. No al estamos usando como un contactor líquido-líquido de transferencia de masas. Por consiguiente, solamente tienen que suministrarse una corriente de suministro a los haces de fibras de elevada área superficial. En la aplicación específica ilustrada en la Fig. 1, la mezcla comprende ácido oxidado que contiene DSO y gases residuales. Esta mezcla se suministra mediante la línea única 13 al separador 14. El ácido oxidado con DSO y gases entra en la parte superior del haz de fibras 20 que comprende fibras sustancialmente alargadas montadas en una cubierta y contenidas dentro de un conducto. Este conducto está provisto con una aleta de entrada y un medio de distribución de fluidos para distribuir el ácido oxidado con DSO desde la línea 13 sobre las fibras. Las fibras en el separador 14 se seleccionan de un grupo que consiste en, aunque sin limitación, fibras de metal, fibras de vidrio, fibras de polímero, fibras de grafito y fibras de carbono para cumplir dos criterios: (1) el material de fibra debe humedecerse preferentemente por la mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles; y (2) las fibras deben ser de un material que no contaminará el proceso o se destruirá por el mismo, tal como por corrosión.

Durante el funcionamiento del separador 14 se forman dos capas en la parte inferior del recipiente de recogida 21; una capa inferior 23 que comprende solución cáustica regenerada y una capa superior 22 que comprende DSO separado. La Fig. 1 también ilustra una realización alternativa donde una pequeña corriente de disolvente se añade corriente arriba del oxidante 10. Cuando se usa esta alternativa, el disolvente añadido se retira junto con el DSO en la capa superior 22. Se retiran los gases de salida de la parte superior del recipiente de recogida 21 a través de la línea 15, La cubierta y las fibras del haz de fibras se extienden parcialmente dentro de los límites del separador 14, siendo el posicionamiento del extremo corriente abajo del haz de fibras dentro del recipiente de recogida 21 de tal modo que el extremo corriente abajo esté dentro de la capa inferior 23. El DSO más el disolvente en la capa superior 22 se retira del recipiente separador 14 mediante la línea 16 y los envía a almacenamiento o para procesamiento adicional.

El tiempo de residencia dentro del separador 14 se selecciona para conseguir una retirada máxima del DSO de la fase cáustica, siendo la concentración diana de 5 ppm o menos. Sorprendentemente, hemos descubierto que el uso de fibras colgantes verticales, con y sin el disolvente añadido, disminuye enormemente el tiempo de residencia necesario en un orden de magnitud en comparación con un dispositivo convencional de sedimentación por gravedad. Como se explica más completamente en los siguientes ejemplos, el uso de fibras colgantes reduce el tiempo de residencia de aproximadamente 90 minutos para un sedimentador por gravedad a menos de 5 minutos para un separador de nuestra invención que usa fibras colgantes verticales. Añadir disolvente, como se ha explicado anteriormente, mejora adicionalmente el rendimiento de separación, como se muestra por el gráfico descrito en los siguientes ejemplos.

La tasa de retirada de la solución cáustica en la capa inferior 23 mediante la línea 17 se ajusta para mantener el tiempo de residencia correcto necesario para conseguir niveles de DSO en esta capa de hasta 5 ppm o menos, medidos como azufre. La solución cáustica separada en la corriente 17 puede purificarse adicionalmente en una unidad de pulido 24, para asegurar que su contenido de DSO es de menos de 5 ppm. Son bien conocidos en la técnica diversos procedimientos de pulido, la mayoría de los cuales implican tecnología de contacto líquido/líquido. El ácido purificado final después se retira del recipiente 24 como ácido débil y se recicla mediante la línea 5 en la sección de tratamiento cáustico 3.

La Figura 3 ilustra el proceso de nuestra invención realizado en un recipiente único donde ácido rico o consumido 100 entre en la parte superior de la sección de oxidante 160, junto con aire 200 y disolvente 500. Las corrientes se combinan y se introducen en la parte superior del lecho de catalizador sólido 350 a través del distribuidor 150. La oxidación de mercaptidas en aceite disulfuro (DSO) sucede dentro del lecho de catalizador 350, que produce una mezcla compuesta de ácido en fase continua, gotas orgánicas en fase discontinua (disolvente + DSO) dispersadas

en la fase cáustica, y gas (nitrógeno y oxígeno sin reaccionar del aire). La mezcla que sale del oxidante **160** entra en la primera cubierta que contiene un haz de fibras colgantes verticales con un distribuidor de entrada **210**, que está localizado en la sección **170**. El gas del oxidante **160** se separa de la corriente de líquido en la salida del cilindro de haz de fibras y sale a través de un eliminador de vapor **340** como gas de salida **330**. Los dos líquidos inmiscibles, como una corriente única, fluyen hacia abajo a lo largo de las fibras verticales durante lo cual se unen las gotas de hidrocarburo orgánico y forman una capa orgánica superior **250**, mientras el ácido acuoso se adhiere a las fibras y fluye adicionalmente hacia abajo para formar una capa cáustica inferior **260**.

Se extrae una corriente de disolvente consumido que contiene DSO **400** de la capa orgánica superior **250** dentro de la sección de separación **170**. Se extrae una corriente cáustica **800**, con cantidad sustancialmente reducida de DSO, de la capa cáustica inferior **260**. La corriente cáustica **800** se mezcla adicionalmente con disolvente nuevo **300** para formar la corriente **900**, y entra en la segunda sección de separación **180** que contiene un haz de fibras verticales con un distribuidor de entrada **220**. La corriente de líquido fluye hacia abajo a lo largo de las fibras verticales durante lo cual se unen las gotas orgánicas restantes y forman una capa orgánica superior **270**, mientras el ácido acuoso se adhiere a las fibras y fluye adicionalmente hacia abajo para formar una capa cáustica inferior **280**. Se extrae una corriente de disolvente de reciclado que contiene un bajo contenido de DSO **500** de la capa orgánica superior **270** dentro de la sección de separación **180** y se recicla a la parte superior del recipiente de oxidante **160**. Se extrae una corriente de ácido regenerado o débil **140**, con contenido muy bajo de DSO, de la capa cáustica inferior **280** dentro de la segunda sección de separación **180**.

La Figura 4 muestra otra realización de nuestra invención donde se añaden dos secciones adicionales de separación FIBER FILM® (FFS) a la torre única para conseguir una purificación incluso mayor de ácido. Esta realización tiene cuatro fases de FFS, es decir, FFS1, FFS2, FFS3 y FFS4, es decir, **170**, **180**, **190**, y **200**, donde las corrientes de disolvente y ácido están contra-corriente, en principio. La configuración de flujo contra-corriente se consigue extrayendo el disolvente de FFS(n) y suministrándose en FFS(n-1), mientras la corriente cáustica fluye desde FFS(n-1) hasta FFS(n). Aquí n = 2, 3, 4, que significan FFS2, FFS3, y FFS4. Se extrae una corriente de disolvente consumido que contiene DSO **400** de la capa orgánica superior **250** dentro de la sección FFS1 **170**. La corriente cáustica **800** se mezcla con el disolvente de reciclado **600** de la tercera sección de separación **190** para formar la corriente **900**, y entre en la segunda sección de separación **180** que contiene un haz de fibras verticales con un distribuidor de entrada **220**. La tercera sección de separación **190** contiene un haz de fibras verticales con un distribuidor de entrada **230** y tiene una capa orgánica superior **290** dentro de FFS3 y una capa cáustica inferior **300**. Se extrae una corriente de disolvente de reciclado que contiene un bajo contenido de DSO **500** de la capa orgánica superior **270** dentro de la sección FFS2 **180** y se recicla a la parte superior del recipiente oxidante **160**. Se mezcla la corriente cáustica **120** con disolvente nuevo **3000** para formar la corriente **130**, y entre en la cuarta sección de separación **200** que contiene un haz de fibras verticales con un distribuidor de entrada **240**. Se extrae una corriente de ácido regenerado o débil **140**, con poco o nada de DSO, de la capa cáustica inferior **320** dentro de la sección FFS4 **200**.

Ejemplo

Para demostrar el sorprendente e inesperado rendimiento de nuestra invención, se realizó ensayo de laboratorio para comparar un sedimentador convencional por gravedad (CGS) con el separador de fibras de alta área superficial de nuestra invención. Se usó un oxidante de 25 mm (1 pulgada) de diámetro cargado con catalizador sólido ARI-120L para oxidar una solución cáustica rica que contenía aproximadamente 7000 ppm de azufre en mercaptida de etilo a un nivel de conversión del 99+ % a una temperatura de aproximadamente 326 K (51,67 °C), 4,0 LHSV y 17,375 N/m² (25 psig) de contrapresión. Se inyectó aire a aproximadamente 300 ml/min. En ensayos diferentes se inyectó queroseno en el oxidante a una tasa de aproximadamente 1,5 ml/min.

El flujo saliente del oxidante que contenía aproximadamente 7000 ppm de azufre en DSO como disulfuro de dietilo se suministró primero en un CGS de 76 mm (3 pulgadas) de diámetro y se dejó sedimentar mediante gravedad.

Después de 5 y 90 minutos de tiempo de residencia, el nivel de DSO en el ácido bajó hasta aproximadamente 76 y 6 ppm, respectivamente (Figura 2).

El CGS entonces se reemplazó con un separador FIBER FILM®, proporcionando las fibras un área superficial extremadamente grande. El separador FIBER FILM® contenía 150 fibras de metal en una cubierta colocada dentro de un conducto de 9,5 mm (3/8 pulgadas) de diámetro. Se usó esta misma configuración cuando se realizó la inyección de disolvente en el oxidante.

El gráfico mostrado en la Fig. 2 muestra la comparación del separador FIBER FILM® con el CGS. Con el CGS, el ácido contenía 76 ppm de DSO a un tiempo de residencia de 5 minutos. Sorprendentemente el separador FIBER FILM® de nuestra invención produjo un contenido de DSO en ácido de solamente 12 ppm al mismo tiempo de residencia de 5 minutos.

El efecto de añadir un 5 % en vol. de disolvente (como queroseno) al oxidante también se muestra en la Fig. 2. La inyección de disolvente combinada con la separación FIBER FILM® redujo el contenido de DSO a 4 ppm a un

tiempo de residencia de 5 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para oxidar compuestos de mercaptano en una corriente cáustica rica y separar aceite disulfuro del ácido rico para generar una solución de ácido débil libre de azufre, que comprende, en combinación,

- 5
- a) suministrar disolvente, un fluido que contiene oxígeno, y una corriente de ácido rico que contiene compuestos de mercaptano a una torre única que tiene una sección superior (160) que contiene un oxidante y una sección inferior que contiene al menos dos contactores (170, 180) que comprenden fibras en serie por debajo del oxidante, donde el ácido rico se obtiene de un proceso de separación que separaba hidrocarburos del ácido rico y los compuestos de mercaptano en el ácido rico se extrajeron de los hidrocarburos;
- 10
- b) poner en contacto la corriente de la etapa a) con un catalizador en el oxidante para oxidar los compuestos de mercaptano en aceite disulfuro (DSO) a un nivel de conversión del 90 % o mayor en presencia de oxígeno y formar una mezcla que comprende DSO, disolvente, y ácido;
- 15
- c) dirigir la mezcla formada en la etapa b) desde el oxidante como una corriente única hasta una primera sección de separación (170) dentro de la torre única donde la mezcla contacta con un haz de fibras colgantes verticales;
- d) separar el DSO y el disolvente del ácido dentro de la primera sección de separación permitiendo que la mezcla fluya a través del haz de fibras para formar dos capas líquidas distintas, una primera capa inferior (260) que comprende una fase cáustica y una primera capa superior (250) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una primera zona de recogida;
- 20
- e) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (400) de la primera sección de separación;
- f) retirar de forma continua una parte de la fase cáustica (800) y mezclarla con disolvente nuevo (300) para formar un segundo suministro de separación (900) que se suministra a una segunda sección de separación (180) dentro de la torre única donde contacta con un segundo haz de fibras colgantes verticales;
- 25
- g) separar cualquier DSO y disolvente restante del ácido dentro de la segunda sección de separación permitiendo que el segundo suministro de separación fluya a través del haz de fibras en la segunda sección de separación para formar dos capas líquidas distintas, una segunda capa inferior (280) que comprende una fase cáustica y una segunda capa superior (270) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una segunda zona de recogida;
- 30
- h) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (500) de la segunda sección de separación y reciclarla como el disolvente de la etapa a); y
- i) retirar de forma continua una corriente de ácido débil (140) de la segunda capa inferior.

2. El proceso de la reivindicación 1, donde la corriente de ácido rico que contiene compuestos de mercaptano se oxida poniendo en contacto la corriente con un lecho sólido (350) que contiene un catalizador de soporte metálico.

3. El proceso de la reivindicación 1, donde el gas residual se retira como gas de salida (330) en la primera sección de separación.

4. Una torre única para tratar una corriente de ácido rico que contiene compuestos de mercaptano, que comprende,

- 40
- a) una sección superior (160) que comprende un oxidante; y
- b) una sección inferior que comprende al menos dos secciones de separación (170, 180) en flujo en serie, donde cada sección de separación contiene una cubierta de fibras colgantes verticales y una zona de recogida de líquido.
- 45

5. Un proceso a contra-corriente para oxidar compuestos de mercaptano en una corriente cáustica rica y separar aceite disulfuro del ácido rico para generar una solución de ácido débil libre de azufre, que comprende, en combinación,

- 50
- a) suministrar disolvente, un fluido que contiene oxígeno, y una corriente de ácido rico que contiene compuestos de mercaptano a una torre única que tiene una sección superior (160) que contiene un oxidante y una sección inferior que contiene al menos tres secciones de separación (170, 180, 190) que contienen contactores que comprenden fibras en serie por debajo de la sección superior donde se obtiene el ácido rico de un proceso de separación que separaba hidrocarburos del ácido rico y los compuestos de mercaptano en el ácido rico se extrajeron de los hidrocarburos;
- 55
- b) poner en contacto la corriente de la etapa a) con un catalizador en el oxidante para oxidar los compuestos de mercaptano en aceite disulfuro (DSO) a un nivel de conversión del 90 % o mayor en presencia de oxígeno y formar una mezcla que comprende DSO, disolvente, y ácido;
- 60
- c) dirigir la mezcla formada en la etapa b) desde el oxidante como una corriente única hasta una primera sección de separación (170) dentro de la torre única donde la mezcla contacta con un haz de fibras colgantes verticales;
- d) separar el DSO y el disolvente del ácido dentro de la primera sección de separación permitiendo que la mezcla fluya a través del haz de fibras para formar dos capas líquidas distintas, una primera capa inferior (260) que comprende una fase cáustica y una primera capa superior (250) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una primera zona de recogida;
- 65
- e) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (400) de la primera sección de separación;
- f) retirar de forma continua una parte de la fase cáustica (800) y mezclarla con una corriente de DSO/disolvente

(600) retirada de una tercera sección de separación (190) para formar un segundo suministro de separación que se suministra a una segunda sección de separación (180) dentro de la torre única donde contacta con un segundo haz de fibras colgantes verticales;

g) separar cualquier DSO y disolvente restante del ácido dentro de la segunda sección de separación permitiendo que el segundo suministro de separación fluya a través del haz de fibras en la segunda sección de separación para formar dos capas líquidas distintas, una segunda capa inferior (280) que comprende una fase cáustica y una segunda capa superior (270) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una segunda zona de recogida;

h) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (500) de la segunda sección de separación y reciclarla como disolvente de la etapa a);

i) retirar de forma continua una corriente cáustica de la segunda capa inferior (1000) y mezclarla con disolvente nuevo para formar un tercer suministro de separación que se suministra a una tercera sección de separación (190) dentro de la torre única donde contacta con un tercer haz de fibras colgantes verticales;

j) separar cualquier DSO y disolvente restante del ácido dentro de la tercera sección de separación permitiendo que el tercer suministro de separación fluya a través del haz de fibras en la tercera sección de separación para formar dos capas líquidas distintas, una tercera capa inferior que comprende una fase cáustica (300) y una tercera capa superior (290) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una tercera zona de recogida;

k) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente de la tercera zona de recogida para mezclarse con la fase cáustica en la etapa f); y

l) retirar de forma continua una corriente de ácido débil de la tercera capa inferior en la tercera zona de recogida.

6. Un proceso a contra-corriente para oxidar compuestos de mercaptano en una corriente cáustica rica y separar aceite disulfuro del ácido rico para generar una solución de ácido débil libre de azufre, que comprende, en combinación,

a) suministrar disolvente, un fluido que contiene oxígeno, y una corriente de ácido rico que contiene compuestos de mercaptano a una torre única que tiene una sección superior (160) que contiene un oxidante y una sección inferior que contiene al menos cuatro secciones de separación (170, 180, 190, 200) que contienen contactores que comprenden fibras en serie por debajo de la sección superior donde se obtiene el ácido rico de un proceso de separación que separaba hidrocarburos del ácido rico y los compuestos de mercaptano en el ácido rico se extrajeron de los hidrocarburos;

b) poner en contacto la corriente de la etapa a) con un catalizador en el oxidante para oxidar los compuestos de mercaptano en aceite disulfuro (DSO) a un nivel de conversión del 90 % o mayor en presencia de oxígeno y formar una mezcla que comprende DSO, disolvente, y ácido;

c) dirigir la mezcla formada en la etapa b) desde el oxidante como una corriente única hasta una primera sección de separación (170) dentro de la torre única donde la mezcla contacta con un haz de fibras colgantes verticales;

d) separar el DSO y el disolvente del ácido dentro de la primera sección de separación permitiendo que la mezcla fluya a través del haz de fibras para formar dos capas líquidas distintas, una primera capa inferior (260) que comprende una fase cáustica y una primera capa superior (250) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una primera zona de recogida;

e) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (400) de la primera sección de separación;

f) retirar de forma continua una parte de la fase cáustica (800) de la primera zona de recogida y mezclarla con una corriente de DSO/disolvente (600) retirada de una tercera sección de separación (190) para formar un segundo suministro de separación que se suministra a una segunda sección de separación dentro de la torre única donde contacta con un segundo haz de fibras colgantes verticales;

g) separar cualquier DSO y disolvente restante del ácido dentro de la segunda sección de separación permitiendo que el segundo suministro de separación fluya a través del haz de fibras en la segunda sección de separación para formar dos capas líquidas distintas, una segunda capa inferior (280) que comprende una fase cáustica y una segunda capa superior (270) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una segunda zona de recogida;

h) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (500) de la segunda sección de separación y reciclarla como disolvente de la etapa a);

i) retirar de forma continua una corriente cáustica de la segunda capa inferior (1000) y mezclarla con una corriente de DSO/disolvente (700) retirada de una cuarta sección de separación para formar un tercer suministro de separación que se suministra a una tercera sección de separación (190) dentro de la torre única donde contacta con un tercer haz de fibras colgantes verticales;

j) separar cualquier DSO y disolvente restante del ácido dentro de la tercera sección de separación permitiendo que el tercer suministro de separación fluya a través del haz de fibras en la tercera sección de separación para formar dos capas líquidas distintas, una tercera capa inferior (300) que comprende una fase cáustica y una tercera capa superior (290) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una tercera zona de recogida;

k) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente de la tercera zona de recogida para mezclarse con la fase cáustica en la etapa f);

l) retirar de forma continua una corriente cáustica de la tercera capa inferior en la tercera recogida y mezclarla con disolvente nuevo para formar un cuarto suministro de separación que se suministra a una cuarta sección de separación (200) dentro de la torre única donde contacta con un cuarto haz de fibras colgantes verticales;

m) separar cualquier DSO y disolvente restante del ácido dentro de la cuarta sección de separación permitiendo que el cuarto suministro de separación fluya a través del haz de fibras en la cuarta sección de separación para formar dos capas líquidas distintas, una cuarta capa inferior (320) que comprende una fase cáustica y una cuarta capa superior (310) que comprende una fase de DSO/disolvente, en una cuarta zona de recogida;

5 n) retirar de forma continua una parte de la fase de DSO/disolvente (700) de la cuarta zona de recogida para mezclarse con la fase cáustica en la etapa i); y

o) retirar de forma continua una corriente de ácido débil (140) de la cuarta capa inferior en la cuarta zona de recogida.

10

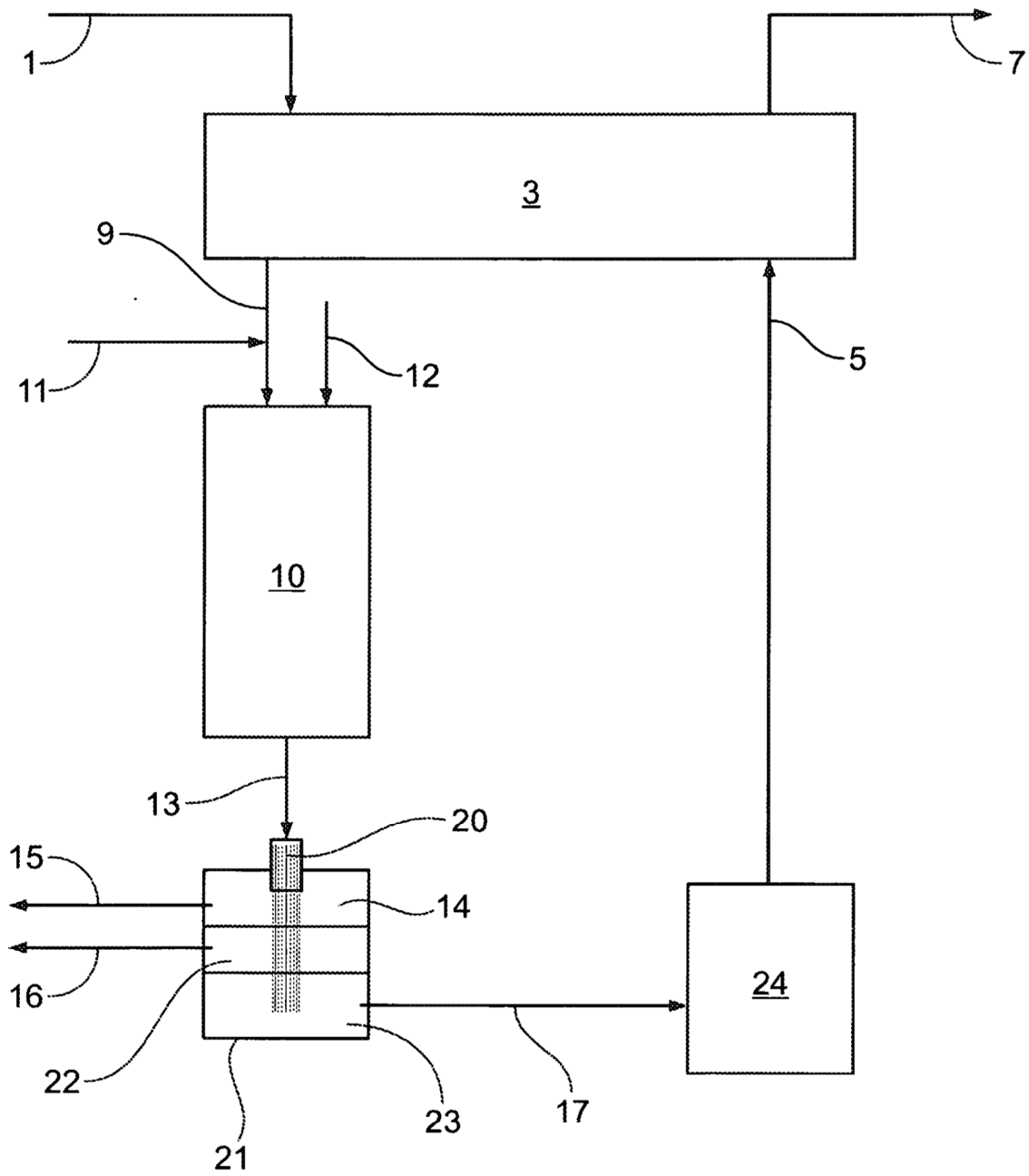


FIG. 1

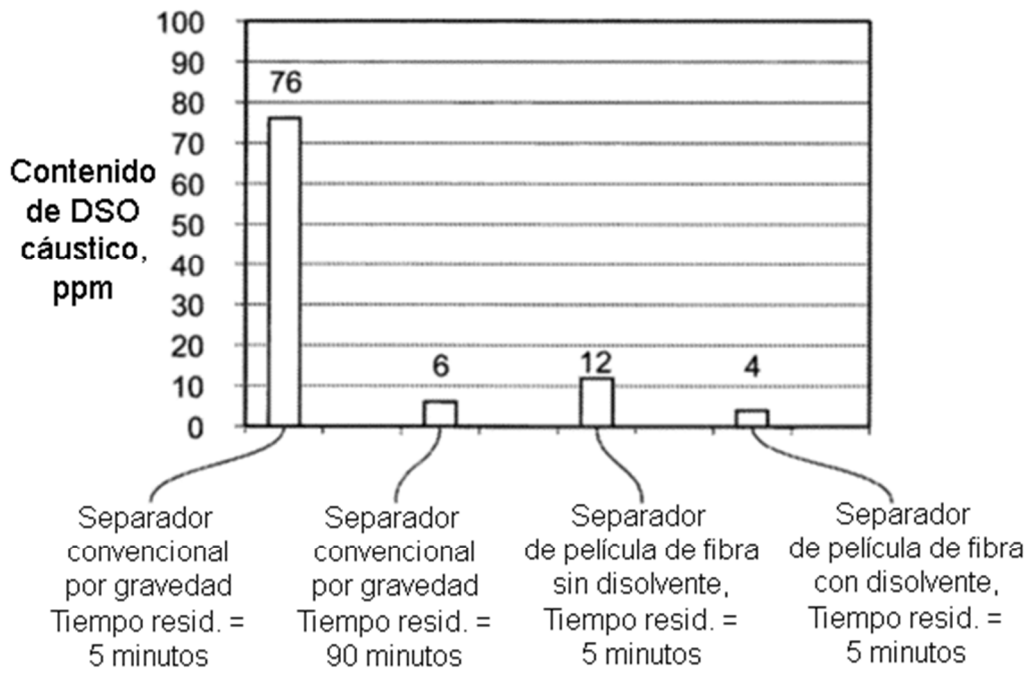


FIG. 2

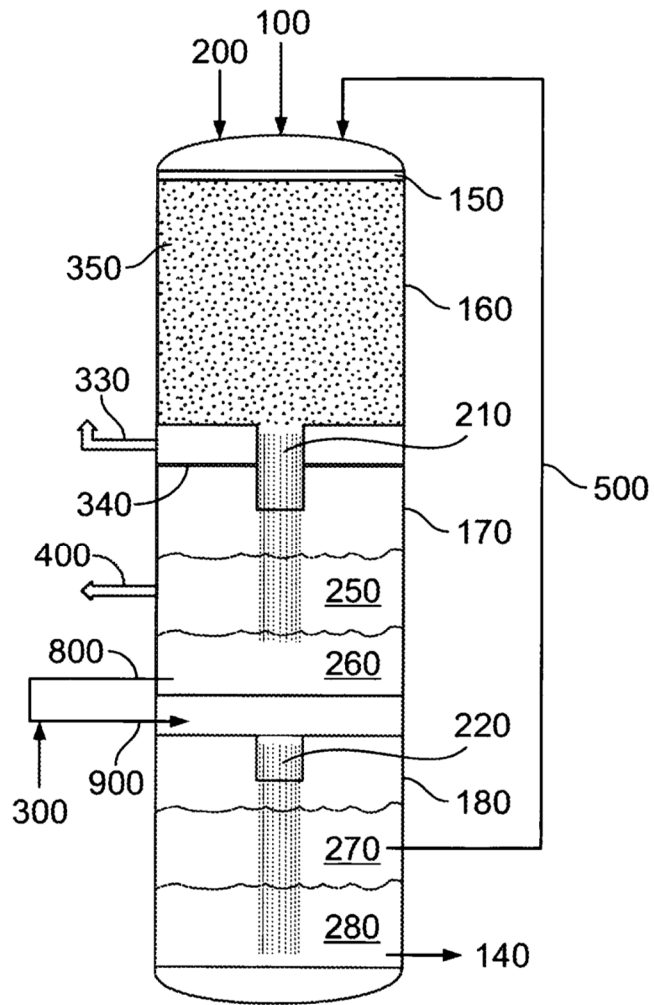


FIG. 3

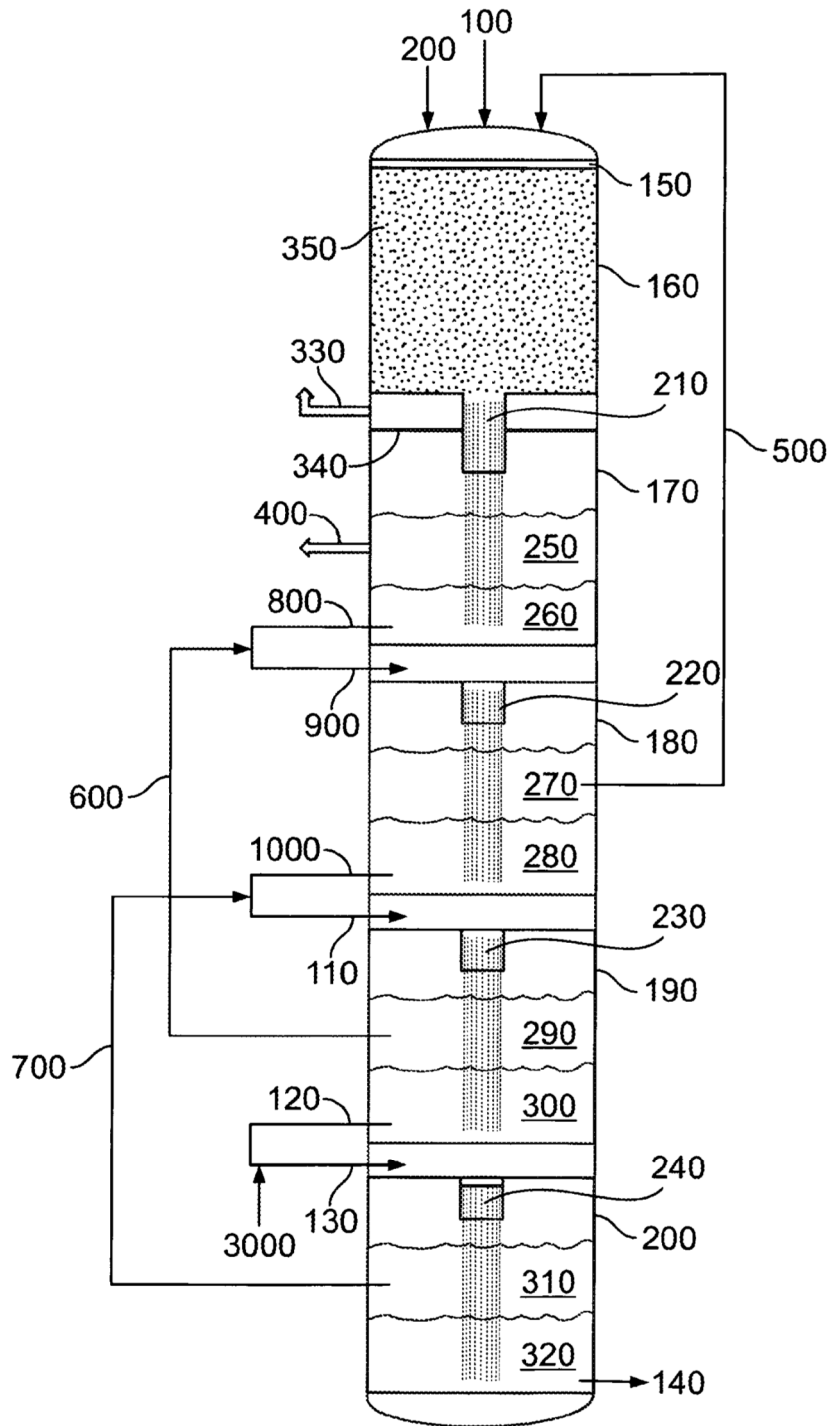


FIG. 4