(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 593 462**

(51) Int. CI.:

C10G 29/20 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 7/152 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2011 PCT/US2011/043778**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO12009390**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2011 E 11807420 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2593533**

(54) Título: **Uso de alfa-amino éteres para la eliminación de mercaptanos de hidrocarburos**

(30) Prioridad:

14.07.2010 US 835881

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2016

(73) Titular/es:

NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US

(72) Inventor/es:

COMPTON, DENNIS R.

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

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

Uso de alfa-amino éteres para la eliminación de mercaptanos de hidrocarburos

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a la captura de mercaptanos en fluidos hidrocarburos y más particularmente al uso de alfa-amino éteres como capturadores de mercaptanos. Los fluidos hidrocarburos, tal como petróleo crudo, emulsiones de petróleo crudo, condensado de campo petrolífero, residuos de petróleo y fueloiles refinados tales como nafta, queroseno, gasolina y otros productos de petróleo purificados con frecuencia contienen una variedad de mercaptanos, incluyendo mercaptanos de peso molecular relativamente bajo. Debido a la volatilidad de estos mercaptanos de bajo peso molecular (por ejemplo, metil mercaptano, CH_3SH, etil mercaptano, CH_3CH_2SH, y propil mercaptano, $CH_3CH_3CH_2SH$), tienden a desprenderse en espacios de vapor, donde sus olores repugnantes crean problemas en y alrededor de las áreas de almacenamiento y a lo largo de tuberías y sistemas de envío usados para transportar el hidrocarburo.

Se han empelado varios aditivos en esfuerzos para aliviar estos problemas. Por ejemplo, se ha encontrado que colina o hidróxido de colina mitigan la producción de sulfuro de hidrógeno y captura mercaptanos como se muestra en las patentes en EE UU 4.594.147, 4.867.865 y 5.183.560. Sin embargo, la colina y el hidróxido de colina no son adecuados para muchos usos y medios, tal como en petróleo crudo. Aunque la colina y el hidróxido de colina podrían capturar mercaptanos en tales medios, también forman un subproducto volátil y maloliente con los compuestos de azufre propios a tales medios. Según esto, el uso de colina e hidróxido de colina para controlar olores asociados con mercaptanos peso ligero es contraproducente en medios tales como petróleo crudo. La solicitud de patente europea 0 538 819 A3 describe el uso de compuestos de amonio cuaternario solubles en petróleo para capturar mercaptanos de ciertos petróleos, especialmente fueles residuales pesados de alto punto de ebullición. La patente en EE UU 5.840.177 describe el uso de hidróxidos de amonio cuaternario para capturar mercaptanos de ciertos fluidos hidrocarburos.

La solicitud de patente europea 0 882 778 A2 describe una composición y método para desazufrar hidrocarburos gaseosos o líquidos, sistemas acuosos y mezclas de los mismos con un capturador no regenerativo de una fórmula química específica.

A pesar de estos intentos, sin embargo, todavía hay una necesidad para composiciones que se produzcan en altos rendimientos y bajo coste, y que reduzcan las concentraciones de mercaptanos más eficazmente que en el estado de la técnica. Por tanto, hay una clara necesidad y utilidad para composiciones y métodos para capturar mercaptanos de peso molecular más eficazmente y más eficientemente. La materia descrita en esta sección no se pretende que constituya una admisión de que ninguna patente, publicación u otra información a que se hace referencia en el presente documento sea “estado de la técnica” con respecto a esta invención, a menos que se designe como tal específicamente.

Breve compendio de la invención

La invención se dirige hacia un método de reducir la cantidad de mercaptanos en un fluido hidrocarburo según la reivindicación 1.

El fluido hidrocarburo puede ser un líquido. El fluido hidrocarburo se puede seleccionar de la lista que consiste en, pero no limitada a, combustible diésel, queroseno, y gasolina.

Los mercaptanos pueden estar presentes en el fluido hidrocarburo en cantidad en exceso de 500 ppm. La proporción de moléculas de alfa-amino éteres respecto a moléculas de mercaptano puede estar en el intervalo de 1:1000 a 1000:1.

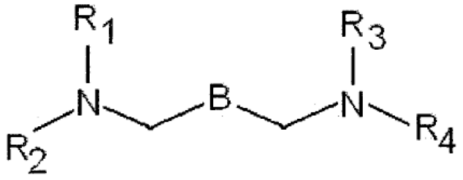
Descripción de las figuras

La figura 1 ilustra composiciones de materia útiles como un capturador de mercaptanos.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de esta solicitud la definición de estos términos es como sigue:

“Alfa-amino éter” significa una molécula según la fórmula:



Donde: R_1, R_2, R_3 y R_4 son cadenas laterales que contienen carbonos que contienen de 1-20 átomos de carbono e incluyen compuestos cíclicos y acíclicos. Los compuestos cíclicos pueden ser aromáticos o no aromáticos. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, propilo, tert-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, morfolino, y fenilo, y todos pueden ser el mismo grupo o uno o más grupos diferentes. B es un grupo éter, que es o bien un átomo de oxígeno o un grupo que tiene un átomo de oxígeno en ambos extremos (tal como $-OCH_2O-$ o $-OC_2H_4O-$).

"Fluido hidrocarburo" significa un líquido o gas que comprende predominantemente material orgánico incluyendo, pero no limitado a queroseno, petróleo crudo, emulsiones de petróleo crudo, condensado de campo petrolífero, residuos de petróleo, combustibles refinados, combustibles destilados, fueloil, combustible de calefacción, combustible diésel, gasolina, combustible para reactores, combustibles búnker, y cualquier combinación de los mismos.

"Mercaptano" significa un compuesto orgánico que contiene azufre con la fórmula general RSH donde R es cualquier grupo alquilo, aromático o cíclico. Los ejemplos de mercaptanos comunes son metilmercaptano, CH_3SH, etilmercaptano, CH_3CH_2SH, propil mercaptano, $CH_3(CH_2)_2SH$, isopropilemercaptano (CH3)2CHSH, fenilmercaptano C_5H_5SH.

"Capturador" significa una composición de materia, tal como pero no limitada a alfa-amino éteres, útil en reducir la cantidad de o mitigar los efectos de alguna otra composición de materia, tal como, pero no limitada a mercaptanos, en un medio fluido.

"Equivalente de formaldehído" significa una composición de materia que contiene al menos un grupo según la fórmula: $(CH_2O)_n$ en el que n es un número entero mayor que o igual a 1, y/o una composición de materia que incluye formaldehído o moléculas relacionadas tal como paraformaldehído, y/o s-trioxano.

En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción expresada en algún otro sitio en esta solicitud sea inconsistente con un significado (explícito o implícito) que se usa comúnmente, en un diccionario, o se expresa en una fuente incorporada mediante referencia en esta solicitud, la solicitud y los términos de las reivindicaciones en particular se entiende que se interpretan según la definición o descripción en esta solicitud, y no según la definición común, la definición de diccionario, o la definición que se incorporó mediante referencia. A la luz de lo anterior, en el caso de un término solo se puede entender si se interpreta mediante un diccionario, si el término está definido por la *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 5ª Edición, (2005), (Publicada por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definición controlará cómo se tiene que definir el término en las reivindicaciones.

En la invención la cantidad de mercaptanos en un fluido hidrocarburo se reduce mediante la introducción de un alfa-amino éter en el fluido. El alfa-amino éter captura mercaptano formando compuestos estables no volátiles. Los nuevos compuestos que contienen azufre tienen mayor peso molecular y menor volatilidad lo que mitiga el olor asociado con los mercaptanos volátiles.

Como se ilustra en la figura 1, en al menos una forma de realización el capturador de mercaptano se produce haciendo reaccionar una amina secundaria con formaldehído u otros equivalentes de formaldehído tal como paraformaldehído o s-trioxano. Esto produce una descomposición de materia que predominantemente comprende dos formas de alfa-amino éteres. El 10%-25% de la composición es un éter de oxígeno único, y el 50%-80% de la composición es un éter de oxígeno doble con un único átomo de carbono entre los átomos de oxígeno del éter. El producto de reacción también comprende el 10-25% de amina doble que es no reactiva respecto a los mercaptanos. En la figura 1, cualquiera de los grupos R corresponden a cualquiera de los grupos R_1, R_2, R_3 y R_4 descritos en la definición de "alfa-amino éter".

En al menos una forma de realización la reacción se realiza sin solvente. Esta reacción se puede realizar con solventes tal como aromático 150, aromático 100, etc., para crear un producto diluido.

Una formulación capturadora se usa en un fluido hidrocarburo. La formulación puede, pero no se requiere, contener un solvente y al menos dos alfa-amino éteres, los alfa-amino éteres se pueden usar sin solvente. El solvente se selecciona de la lista que consiste en agua, alcohol, solvente aromático, solvente no aromático y un solvente que solvata alfa-amino éteres, y cualquier combinación de los mismos. La formulación se puede introducir en el fluido hidrocarburo por medios mecánicos incluyendo, pero no limitado a bombas de inyección o cualquier otro mecanismo conocido en la técnica incluyendo, pero no limitado a esos métodos descritos en la patente en EE UU 5.840.177.

Ejemplos

Lo anterior se puede entender mejor mediante referencia al siguiente ejemplo.

Se trataron muestras de queroseno con cantidades conocidas de mercaptanos y se probaron según ASTM D5623-94. En el procedimiento de prueba descrito por ASTM D5623-94 la temperatura del horno aumenta de 10ºC (50ºF) a 250ºC (482ºF) a una velocidad de 10ºC/min. Cualquier compuesto que contiene azufre que pasa a través de la columna de CG hasta el punto final y no tiene tiempo de retención calibrado a una estructura conocida se enumera como un compuesto volátil sin identificar.

La tabla 1 muestra el peso en ppm de azufre en forma de sec-butil mercaptano y n-butil mercaptano en la muestra sin tratar. Las tablas 2 y 3 muestran la reducción en mercaptanos cuando se tratan con alfa-amino éteres derivados de butilamina y morfolina respectivamente. La pérdida de n-butil mercaptano y el aumento en compuestos de azufre volátiles sin identificar indica que el mercaptano ha formado un compuesto estable que no coincide con un estándar conocido.

Muestra sin tratar
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre
sec-butil mercaptano	1,5
n-butil mercaptano	396

Tabla 1

N,N'-oxibis(metilen)bis(N,N-dibutilamina) y N,N'-(metilenbis(oxi)bis(metilen))bis(N,N-dibutilamina)
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
sec-butil mercaptano	<0,2	>1,3	>87
n-butil mercaptano	6,8	389,2	98,3
Azufre volátil sin identificar	388		

Tabla 2

4,4'-oxibis(metilen)dimorfolina y bis(morfolinometoxi)metano
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
sec-butil mercaptano	0,4	1,1	73
n-butil mercaptano	45	351	88,6
Azufre volátil sin identificar	343		

Tabla 3

Para ilustrar adicionalmente la eficacia de los alfa-amino éteres como capturadores de mercaptano, se mezclaron 9 mercaptanos diferentes (tablas 4 y 5). La mezcla de mercaptanos (1000 ppm v/v) se añadió a queroseno y después se midió el peso en ppm de las especies de azufre según ASTM D5623-94. Se usaron varios alfa-amino éteres (tablas 6-10) para tratar los mercaptanos añadiendo 3000 ppm v/v de varios alfa-amino éteres. La disminución en los componentes mercaptanos individuales y el correspondiente aumento en especies de azufre volátiles sin identificar demuestra que los mercaptanos reaccionaron con los alfa-amino éteres para formar compuestos estables de menor volatilidad.

Se preparó una solución compleja de mercaptanos de nueve mercaptanos diferentes y se probó la capacidad de una serie de alfa-amino éteres para reducir los mercaptanos. Se añadió 1000 ppm (v/v) a una solución de queroseno. El queroseno se trató después con 3000 ppm (v/v) de las muestras especificadas.

Muestra sin tratar
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	% en masa	% en moles
etil	11,1	15,7
isopropil	11,1	12,8
tert-butil	11,1	10,8
n-propil	11,1	12,8
isobutil	11,1	10,8
n-butil	11,1	10,8
fenil	11,1	8,9
bencil	11,1	7,9
n-amil	11,1	9,5

Mercaptano	Azufre peso en ppm
etil	57
isopropil	48
tert-butil	45
n-propil	49
isobutil	42
n-butil	43
fenil	35
bencil	33
sin identificar (n-amil)	40

Tablas 4 y 5

N,N'-oxibis(metilen)bis(N,N-dibutilamina) y N,N'-(metilenbis(oxi)bis(metilen))bis(N,N-dibutilamina)
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
etil	0,4	56,6	99,3
isopropil	0,4	47,6	99,2
tert-butil	1,0	44,0	97,8
n-propil	0,3	48,7	99,4
isobutil	0,4	41,6	99,0
n-butil	0,4	42,6	99,1
fenil	0,8	34,2	97,7
bencil	0,6	32,4	98,2
sin identificar	416		

Tabla 6

1,1'-oxibis(metilen)dipiperidina y bis(piperidinometoxi)metano
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
etil	0,2	56,8	99,6
isopropil	<0,2	>47,8	>99,6
tert-butil	0,3	44,7	99,3
n-propil	0,2	48,8	99,6
isobutil	<0,2	>41,8	>99,6
n-butil	<0,2	>42,8	>99,6
fenil	0,3	34,7	99,1
bencil	0,4	32,6	98,8
sin identificar	431		

Tabla 7

4,4'-oxibis(metilen)dimorfolina y bis(morfolinometoxi)metano
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
etil	<0,2	>56,8	>99,6
isopropil	<0,2	>47,8	>99,6
tert-butil	0,2	44,8	99,6
n-propil	<0,2	>48,8	>99,6
isobutil	0,3	41,7	99,3
n-butil	0,2	42,8	99,5
fenil	0,4	34,6	98,9
bencil	1,5	31,5	95,5
sin identificar	437		

Tabla 8

1,1'-oxibis(metilen)dipirrolidina y bis(pirrolidinometoxi)metano

Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
etil	0,2	56,8	99,6
isopropil	<0,2	>47,8	>99,6
tert-butil	0,2	44,8	99,6
n-propil	0,2	48,8	99,6
isobutil	0,2	41,8	99,5
n-butil	0,2	42,8	99,5
fenil	0,4	34,6	98,9
bencil	<0,2	>32,8	>99,4
sin identificar	411		

Tabla 9

N,N'-oxibis(metilen)bis(N,N-dietilamina) y N,N'-(metilenbis(oxi)bis(metilen))bis(N,N-dietilamina)
Especiación de azufre ASTM D-5623

Mercaptano	peso en ppm de azufre	Reducción de azufre	% de reducción
etil	0,2	56,8	99,6
isopropil	0,2	47,8	99,6
tert-butil	0,3	44,7	99,3
n-propil	0,2	48,8	99,6
isobutil	<0,2	>41,8	>99,5
n-butil	0,2	42,8	99,5
fenil	<0,2	>34,8	>99,4
bencil	<0,2	>32,8	>99,4
sin identificar	436		

Tabla 10

Los datos previos evidencian que la adición de un alfa-amino éter a un fluido hidrocarburo reduce el mercaptano a una especie de azufre no volátil y por tanto captura mercaptanos del fluido hidrocarburo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de reducir la cantidad de mercaptanos en un fluido hidrocarburo que comprende introducir un alfa-amino éter en el fluido, el alfa-amino éter captura mercaptano formando compuestos estables no volátiles, los nuevos compuestos que contienen azufre son de mayor peso molecular y menor volatilidad lo que mitiga el olor asociado con los mercaptanos volátiles, en donde el alfa-amino éter se selecciona de la lista que consiste en:

una combinación de 1,1'-oxibis(metilen)dipiperidina y bis(piperidinometoxi)metano, y
una combinación de 1,1'-oxibis(metilen)dipirrolidina y bis(pirrolidinometoxi)metano.

2. El método de la reivindicación 1 en donde el fluido hidrocarburo es líquido.

3. El método de la reivindicación 1 en donde el fluido hidrocarburo se selecciona de la lista que consiste en productos producidos a partir de petróleo crudo tal como, pero no limitados a, queroseno, combustible diésel, gasolina, nafta y nafta aromática pesada.

4. El método de la reivindicación 1 en donde hay diferentes tipos de mercaptanos en el fluido hidrocarburo.

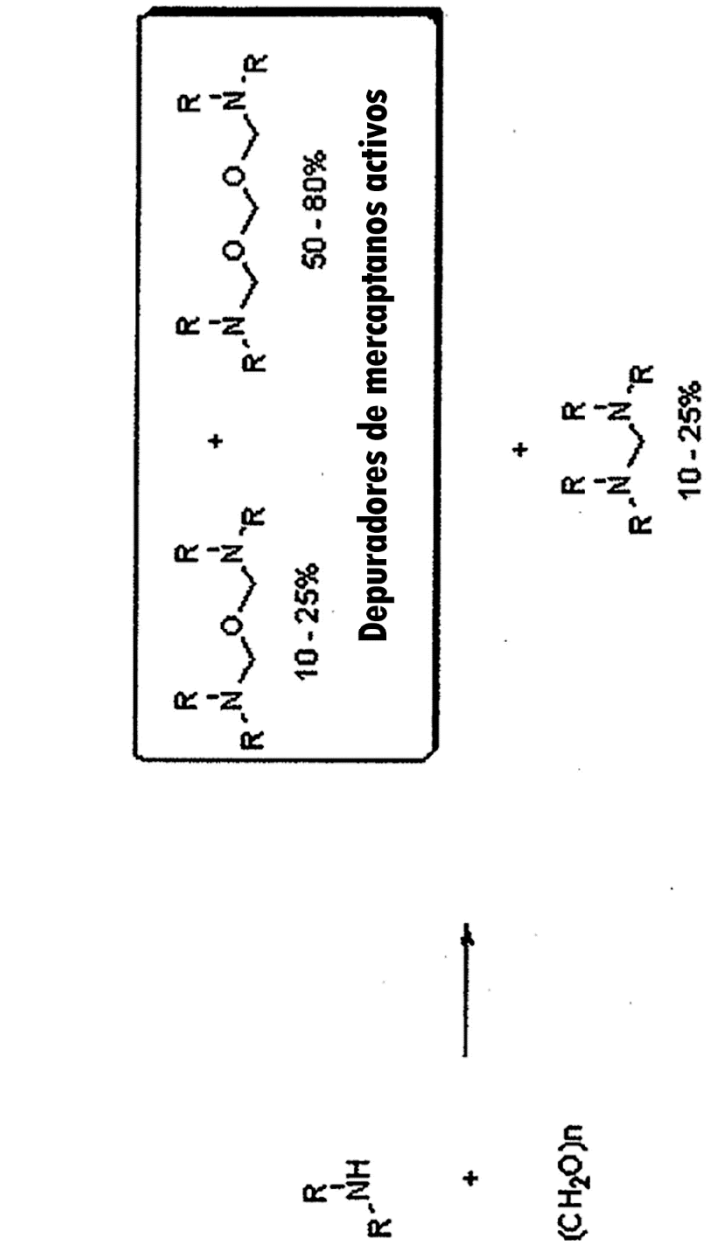


FIGURA 1