

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 566**

51 Int. Cl.:

C25B 1/30 (2006.01)

C10G 32/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2012 PCT/US2012/063682**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13074327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2012 E 12815872 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2780492**

54 Título: **Método para la eliminación de oxígeno de un medio de reacción**

30 Prioridad:

14.11.2011 US 201161559186 P

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

15.03.2017

73 Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)
Box 5000
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:

**YUSUF, ZAKI y
HAMAD, AHMAD D.**

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 605 566 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

Método para la eliminación de oxígeno de un medio de reacción

5 **Solicitud relacionada**

[0001] Esta solicitud reivindica prioridad respecto a la solicitud provisional n.º 61/559.186 presentada el 14 de noviembre de 2011.

10 **Campo de la invención**

[0002] Esta invención se refiere a métodos para eliminar o recoger moléculas de oxígeno *in situ*, durante procesos electroquímicos.

15 **Antecedentes y técnica anterior**

[0003] Muchas reacciones químicas implican la producción de oxígeno o la infiltración del sistema de reacción por las moléculas de oxígeno. Las reacciones y la manera en que esto sucede son bien conocidas para los expertos en la materia como son las ramificaciones que incluyen, por ejemplo, las reacciones químicas y/o electroquímicas no deseadas que conducen a unos subproductos potencialmente reactivos indeseables, a la oxidación de los reactivos que son necesarios para la reacción deseada, y a la corrosión de los materiales usados para producir recipientes de reacción. En ciertas situaciones, tales como el procesamiento de hidrocarburos, la acumulación de oxígeno en exceso no solo es un riesgo de seguridad, sino que también una causa de pérdida de ingresos debido al agotamiento indeseable de la materia prima de hidrocarburo, como resultado de la oxidación de la materia prima, si la reacción se realiza a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Los efectos adversos pueden ocurrir y ocurren incluso cuando están presentes pequeñas cantidades de oxígeno.

[0004] La desulfuración del petróleo crudo es un proceso industrial importante, realizado habitualmente a través de un "hidrotratamiento". El hidrotratamiento convencional requiere unos parámetros de temperatura y de presión relativamente altos, así como unas altas presiones parciales de hidrógeno para eliminar el azufre orgánico. Durante los procesos de desulfuración no convencionales *in situ*, los compuestos de azufre orgánicos se convierten electrocatalíticamente en compuestos de azufre fácilmente removibles a través de reacciones de hidrogenación, mientras que el hidrógeno se repone a través de las moléculas de agua, cuando estas se dividen en iones de hidrógeno (H⁺) y oxígeno en el ánodo. El oxígeno resultante y su acumulación es problemático y preocupante, ya que es un oxidante de azufre y, así como de la materia prima de hidrocarburos, y una posible causa de la combustión de los hidrocarburos.

[0005] Además, cuando el oxígeno (junto con la humedad) está presente en estos sistemas, es bien sabido que puede corroer los recipientes del reactor y el equipo asociado. Otros materiales, como metales traza, ácidos, sales, bases, electrodos cargados y alta concentración de H₂ a alta presión, pueden agravar estos problemas, especialmente cuando la humedad está presente. Cuando la humedad está presente, un circuito eléctrico puede crearse, lo que resulta en el agotamiento o la degradación de los materiales del recipiente de reactivos y los materiales que componen el equipo de procesamiento.

[0006] Todas estas, así como otras razones conocidas para los expertos en la materia, señalan la necesidad de eliminar el oxígeno disuelto a partir de los sistemas, ya sean acuosos o no acuosos. Además, si el oxígeno pudiese recogerse y convertirse en uno o más materiales útiles, esto añadiría valor a cualquiera de estos sistemas de reacción.

[0007] Los métodos para eliminar el oxígeno y la humedad de los sistemas de reacción son conocidos; sin embargo, también se sabe que estos métodos convencionales con frecuencia se convierten en impedimentos para los procesos de interés. Muchas de estas metodologías de eliminación son difíciles de implementar, y/o no son económicamente viables. Por lo tanto, una metodología para eliminar el oxígeno de los sistemas de reacción que fuese no invasiva, simple de implementar, y produjese un producto útil, sería un gran avance en la técnica.

[0008] Es una función de la invención proporcionar un método para eliminar el oxígeno en exceso de un sistema de reacción convirtiéndole en un producto útil, es decir, peróxido de hidrógeno (H₂O₂), y por lo tanto evitar o aliviar los problemas tratados anteriormente. En la siguiente descripción se verá cómo se consume esto.

60 **Sumario de la invención**

[0009] La invención se refiere a la eliminación de oxígeno de un medio de reacción cuando se produce durante la producción electroquímica *in situ* de hidrógeno, que se usa para la desulfuración electrocatalítica de compuestos de azufre orgánicos, en presencia de dos electrodos (cátodo y ánodo) en el sistema de reacción. En este proceso, el oxígeno generado a partir del agua, que puede estar presente como oxígeno atómico, molecular o iónico en el medio, se destina a la fácil conversión de un subproducto(s) removible/extraíble. Esto se logra en la presencia de

electrolitos y tensioactivos que actúan tanto como un portador de carga como un catalizador, con el fin de recoger el oxígeno y convertirlo en unos productos de fácil eliminación, en un medio de hidrocarburo, en presencia de agua. Esta recogida puede tener lugar en diversas condiciones, a través de la oxidación electroquímica o unas condiciones que estén tanto por debajo como por encima, así como que estén a temperatura y presión ambiente.

5

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

[0010] La invención como se describe en el presente documento es un método para la conversión electroquímica selectiva del oxígeno que se disuelve en un medio de reacción en peróxido de hidrógeno, en presencia de un tensioactivo. Algunas de las moléculas de tensioactivo facilitan la reacción del hidrógeno y el oxígeno *in situ* para formar H_2O_2 , en un electrodo colocado en el medio de reacción.

10

[0011] Por "oxígeno", se entiende que todas las formas del elemento incluyendo las formas atómicas, moleculares e iónicas, están abarcadas en el presente documento. Del mismo modo, el tensioactivo puede ser cualquier tensioactivo, es decir, puede ser un catiónico, aniónico, o tensioactivo zwitteriónico. Además, debería entenderse, que "reacción de hidrógeno" se refiere al hidrógeno molecular o atómico, así como al hidrógeno en una molécula de H_2O .

15

[0012] Se explica la invención que consiste en colocar una célula electroquímica que contiene un cátodo y un ánodo en una mezcla de hidrocarburos, junto con una solución acuosa de ácido, tal como H_2SO_4 , y el tensioactivo.

20

[0013] En la práctica, los tensioactivos pueden, por ejemplo, llegar a disociarse o ionizarse, y/o adsorberse débilmente, en la superficie de los electrodos, cuando se proporciona un potencial eléctrico y un entorno de pH apropiados. La fuerza de unión entre el tensioactivo y el electrodo está en función del número de átomos de carbono en la cola hidrófoba del tensioactivo y/o el potencial aplicado. Sin estar ligado a ninguna teoría específica, se cree que cuando los iones de H^+ (proporcionados por la solución de ácido), el agua y el oxígeno están en la proximidad de un cátodo en la que se adsorbe el tensioactivo, la afinidad más fuerte de los iones con el electrodo provoca el desplazamiento de algunas de las moléculas de tensioactivo, con una reacción concomitante de oxígeno e hidrógeno para formar H_2O_2 . Cualquiera de los iones contrarios de los tensioactivos o se mueven como iones libres, o migran a la superficie del ánodo donde pueden o no pueden reaccionar para formar entidades moleculares.

25

30

[0014] Además, a potenciales apropiados, una fracción de moléculas de agua en la proximidad del ánodo reacciona con el oxígeno atómico para formar H_2O_2 . Cuando el peróxido de hidrógeno se forma en el ánodo, los tensioactivos se unen débilmente al ánodo con su ion contrario unido a las moléculas de tensioactivo, evitando de este modo la formación de una mayor cantidad de oxígeno molecular. La formación de peróxido de hidrógeno tiene lugar debido a que las moléculas de tensioactivo reducen la probabilidad de átomos de oxígeno que asuman posiciones próximas entre sí, y formen moléculas de oxígeno (O_2). En cambio, el oxígeno atómico reacciona con las moléculas de agua para formar peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, se verá que el método de la invención puede realizarse de manera continua o intermitentemente, en función del potencial aplicado a los polos del circuito.

35

40

[0015] Debería observarse que el ánodo proporciona una fuente de iones de H^+ , que se agota, de manera continua, como resultado de la formación de hidrógeno molecular, o peróxido de hidrógeno en el cátodo. Mientras esto ocurre, el H^+ formado en la superficie del ánodo se mueve hacia el cátodo y reacciona como se ha descrito anteriormente. A un potencial apropiado, las moléculas de agua en la proximidad del ánodo pueden reaccionar con el oxígeno atómico, para formar H_2O_2 . Estas a continuación se mueven al catión donde reaccionan como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, se verá que el método de la invención puede realizarse de manera continua o intermitentemente, en función del potencial aplicado en los polos del circuito.

45

[0016] En funcionamiento, por ejemplo, en un sistema para eliminar azufre del combustible de hidrocarburo, un reactor por lotes está equipado con unos revestimientos adecuados, una fuente de calor externa, y una célula electroquímica. A continuación, el reactor se llena con agua, un ácido, preferentemente H_2SO_4 , y una cantidad de un tensioactivo. A continuación, estos materiales se mezclan después de lo cual se añade el combustible de hidrocarburo a los mismos. Se comprueba si el sistema tiene fugas y, si es necesario, se realizan ajustes. A continuación, se completa un circuito electroquímico aplicando corriente (o aplicando un potencial) a través de un medio externo, a la célula electroquímica. La temperatura del reactor se aumenta para permitir que la reacción avance más rápido. Después del paso de un tiempo deseado, predeterminado, se abre el circuito, rompiendo de este modo el flujo de corriente y la reacción. Se toma y se analiza la muestra de los gases producidos, siguiendo unos métodos reconocidos en la técnica, para evaluar el éxito de la reacción.

50

55

[0017] La cantidad de tensioactivo añadida puede variar y no está en función de la concentración micelar crítica, es decir, la concentración de tensioactivo a la que cualquier tensioactivo añadido en exceso del mismo forma micelas, en lugar de disolverse en el sistema. Se prefiere una cantidad de tensioactivo a la concentración micelar crítica ("CMC"), ya que la conductividad de la muestra alcanza una meseta en este punto. La mejor transferencia de carga se produce cuando la conductividad es más alta.

60

65

[0018] Los expertos en la materia reconocerán que el valor de "CMC" es diferente para cada tensioactivo, pero en general oscila desde un 0,01 hasta un 1,0 % en peso de la muestra a la que se añade.

5 [0019] El ácido en el sistema oscila preferentemente desde 0,01 hasta 0,25 M con respecto a la totalidad de la solución, y se añade en una cantidad para mantener el pH en menos de 6,0.

[0020] El potencial eléctrico aplicado al sistema puede variar durante el transcurso de la reacción, pero está preferentemente entre -1 y -4 V.

10 [0021] Se prefiere usar, como tensioactivo, uno que se une a una superficie de electrodo con un poco de fuerza y una cobertura parcial, pero no en un grado donde la eliminación del mismo sea difícil y evite que se produzca la reacción deseada. El grado para y la fuerza con la que la molécula de tensioactivo se une al electrodo está en función de la longitud de su cadena de carbono hidrófobo. Preferentemente, la cadena contiene entre 8 y 20 átomos
15 de carbono, más preferentemente de 10 a 18, y lo más preferentemente, de 12 a 16 átomos de carbono. Especialmente preferidos son el "CTAB" o bromuro de trimetil cetil amonio y el "DTAB" o bromuro de trimetil dodecil amonio. De estos dos, el DTAB es el más especialmente preferido.

[0022] La invención se explicará mejor en los ejemplos que siguen.

20 Ejemplo

[0023] Un reactor por lotes de media presión se equipó con unos electrodos de Au y Pt, como los electrodos de trabajo y contraelectrodo, respectivamente. Estos electrodos se usaron para generar hidrógeno *in situ*, que a su vez se usó para la desulfuración de hidrocarburos. Una corriente constante (0,03 amperios) se aplicó al electrodo de trabajo, lo que resultó en la generación de hidrógeno, así como de oxígeno, a través de la división electroquímica del agua.

25 [0024] Se usaron agua (25 ml), hidrocarburos (combustible diésel), H₂SO₄, y diversos portadores de carga (1-etil-3-metilimidazolio bistrifluorometil sulfonato; 1-metil-3-metilimidazolio trifluorometil sulfonato (25 ml)) o tensioactivos (CTAB, DTAB (0,26 g)).

[0025] El H₂O₂ se midió en ambas fases acuosa y de hidrocarburos de la mezcla de reacción, usando un producto disponible comercialmente que permite la detección visual de las mismas.

35 [0026] Las temperaturas a las que las reacciones tuvieron lugar oscilaron entre 200-240 °C, mientras que las presiones variaron entre 3,10-4,14 MPa (450-600 psia).

[0027] Los productos de reacción en fase de vapor se eliminaron a través de un puerto de muestreo en el recipiente de reacción, y se analizaron mediante unas metodologías convencionales. Estos análisis de gases revelaron que al menos una parte del hidrógeno que se produjo *in situ* estaba tomando parte en el proceso electro catalítico, y una parte del oxígeno generado contribuyó a la oxidación parcial del CO₂. Después de varias horas, la mezcla de reacción se dejó enfriar a la temperatura ambiente, y la muestra de líquido se analizó para ver el contenido de azufre.

45 [0028] El análisis de los gases eliminados de la mezcla de reacción mostró que, cuando se usó un líquido iónico, el 23 % (en volumen) de hidrógeno, y el 10 % (en volumen) de oxígeno se observaron en la fase de vapor; sin embargo, cuando el líquido iónico se reemplazó por un tensioactivo, la cantidad de hidrógeno aumentó al 60 %, mientras que el oxígeno se redujo a menos de un 1 %.

50 [0029] Se aplicó una corriente de 0,03 amperios constantemente, lo que resultó en la producción de hidrógeno en el electrodo de trabajo, y oxígeno en el ánodo, como resultado de la división electroquímica de las moléculas de agua.

[0030] Los productos de reacción en fase de vapor se analizaron a continuación, y se observó que una parte del hidrógeno producido *in situ* se empleó en el proceso de tratamiento hidro electro-catalítico, mientras que una parte del oxígeno se consumió durante la oxidación del hidrocarburo a CO₂, que es un subproducto indeseable, y una parte que no había reaccionado.

[0031] Después de permitir que la reacción procediese durante varias horas, la temperatura se redujo a la temperatura ambiente, y los líquidos se retiraron para el análisis del contenido de azufre.

60 [0032] La divulgación anterior expone varias realizaciones de la invención, que es un método para eliminar el oxígeno de un medio de reacción que lo contiene. El método consiste en colocar un ánodo y un cátodo en el sistema de reacción, donde el electrodo o electrodos tienen al menos un tensioactivo unido a su o sus superficies. Si el sistema de reacción no está ya acidificado, se añade ácido, y se aplica una corriente eléctrica. Tras la aplicación de la corriente, las moléculas de tensioactivo se ionizan, y las moléculas de oxígeno se mueven hacia el cátodo, desplazando las moléculas de tensioactivo, y reaccionando con los iones de H⁺ y las moléculas de H₂O en el
65

sistema de reacción, para producir H_2O_2 . En paralelo, en el ánodo, una parte del oxígeno atómico reactivo formado en o cerca de esa superficie, no es capaz de "encontrar" oxígeno atómico adicional con el que reaccionar, y en su lugar reacciona con el H_2O para formar H_2O_2 , con una caída concomitante en la concentración de oxígeno molecular. El H_2O_2 puede eliminarse y usarse en cualquier proceso conocido que utilice H_2O_2 .

5 **[0033]** El H^+ en el sistema de reacción puede proporcionarse por el ácido, o puede generarse por el ánodo, en el curso de la generación de la corriente eléctrica.

10 **[0034]** El ácido preferido es el H_2SO_4 , pero cualquier ácido, especialmente los ácidos minerales, tales como el HNO_3 o el HCl también pueden usarse. La cantidad de ácido añadido al medio de reacción variará, en función del propio ácido, así como de su concentración (preferentemente de aproximadamente 0,01 a 0,25 M), con el fin de mantener el pH del sistema de reacción menor que aproximadamente 6,0.

15 **[0035]** El agente tensioactivo, como se ha observado anteriormente, puede ser aniónico, catiónico, o zwitteriónico, en la concentración micelar crítica para el tensioactivo específico. Preferentemente, el tensioactivo contiene una cadena de 8 a 20, más preferentemente de 10 a 18, y lo más preferentemente, de 12 a 16 elementos de carbono, al igual que los tensioactivos especialmente preferidos "CTAB" o "DTAB."

20 **[0036]** Durante el funcionamiento de la reacción, el circuito electroquímico creado oscilará de -1 a -4 V, y puede mantenerse constante o variar.

[0037] La invención es especialmente útil en la eliminación de oxígeno a partir de combustibles de hidrocarburos, tales como aceites crudos, o de otros combustibles de hidrocarburos conocidos por los expertos en la materia.

25 **[0038]** Otros aspectos de la invención serán evidentes para los expertos en la materia y no necesitan explicarse en la presente memoria.

30 **[0039]** Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención en el uso de tales términos y expresiones de excluir ningún equivalente de las características mostradas y descritas o partes de las mismas, reconociéndose que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método para eliminar el oxígeno de un medio de reacción que contiene agua que comprende colocar un cátodo y un ánodo en dicho medio de reacción que comprende un combustible de hidrocarburo junto con un tensioactivo y un ácido para bajar el pH de dicho medio de reacción por debajo de 6,0, en el que dicho tensioactivo se adsorbe en al menos uno de dicho cátodo y dicho ánodo, y aplicar un potencial eléctrico creado por dichos cátodo y ánodo a dicho medio de reacción, para atraer el oxígeno de dicho medio de reacción al mismo, con desplazamiento de las moléculas de dicho tensioactivo, y hacer reaccionar dicho oxígeno con iones H^+ y H_2O para producir H_2O_2 , a temperaturas entre 200 y 240 °C.
- 10 **2.** El método de la reivindicación 1, en el que dicho potencial eléctrico es de -1 a -4 V.
- 15 **3.** El método de la reivindicación 1, en el que dicho tensioactivo comprende una cadena hidrófoba de 8 a 20 átomos de carbono.
- 20 **4.** El método de la reivindicación 3, en el que dicha cadena hidrófoba comprende de 10 a 18 átomos de carbono.
- 5.** El método de la reivindicación 4, en el que dicha cadena de hidrocarburo comprende de 12 a 16 átomos de carbono.
- 6.** El método de la reivindicación 5, en el que dicho tensioactivo es bromuro de trimetil acetil amonio, o bromuro de trimetil dodecil amonio.
- 7.** El método de la reivindicación 1, en el que dicho ácido es H_2SO_4 .