

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 866**

51 Int. Cl.:

C10G 27/00 (2006.01)

C10G 27/12 (2006.01)

C10G 53/14 (2006.01)

C10G 27/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2003 PCT/BR2003/000191**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2004 WO04053026**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2003 E 03812537 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 1570028**

54 Título: **Proceso para la mejora de corrientes de hidrocarburos crudos**

30 Prioridad:

10.12.2002 US 314963

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2017

73 Titular/es:

**PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS
(100.0%)
AVENIDA REPUBLICA DO CHILE, 65-24 ANDAR
CEP-20035-900 RIO DE JANEIRO, BR**

72 Inventor/es:

DE SOUZA, WLADMIR, FERRAZ

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 616 866 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 para la mejora de corrientes de hidrocarburos crudos

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la mejora de corrientes de hidrocarburos en bruto que comprende una oxidación extractiva de contaminantes tales como compuestos polares heteroatómicos y/o restos insaturados de dichas corrientes, mediante el cual dichos contaminantes se oxidan en presencia de un óxido de hierro y una mezcla acuosa oxidante de un peróxido y un ácido orgánico y son eliminados simultáneamente de dichas corrientes por el propio oxidante acuoso, siendo el proceso exotérmico y teniendo lugar en un solo reactor a presión atmosférica. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación y/o inertización de contaminantes cuya presencia provoca olor e inestabilidad de color, así como turbidez y formación de gomas en corrientes de hidrocarburos en bruto ricas en dichos compuestos polares heteroatómicos y restos insaturados, incluyendo naftas crudas procedentes de procesos de retortamiento de petróleo de esquisto u otros procesos químicos, que aumentan la polaridad de dichos compuestos polares heteroatómicos. Los contaminantes incluyen nitrógeno, azufre, dienos y otros compuestos insaturados. La eliminación de los compuestos de nitrógeno total de la nafta de esquisto como contenido en masa alcanza el 90% o más y del nitrógeno básico hasta el 99,7%. Los dienos conjugados, que causan inestabilidad debido a la formación de gomas, se eliminan hasta un 22% en peso o más. Los compuestos de azufre, que contaminan la nafta cruda, se oxidan a sulfóxidos o sulfonas, que son casi inodoros, y se eliminan parcialmente con la mezcla acuosa oxidante, dando lugar a la eliminación de hasta un 13% en peso de tales compuestos de azufre. Las olefinas se eliminan en cantidades que oscilan entre el 4% y el 16% en peso.

INFORMACIÓN SOBRE ANTECEDENTES

La oxidación extractiva utilizada como procedimiento de tratamiento de nafta es bien conocida, por ejemplo, el proceso de edulcoración de nafta, que comprende típicamente una oxidación catalítica vía O₂ en presencia de NaOH o KOH de los mercaptanos generadores de olor de ciertas naftas crudas, más específicamente aquellas provenientes del craqueo catalítico fluido. Véase la patente US 2,591,946, donde se enseña un proceso de edulcoración para aceites ácidos, por medio del cual se eliminan los mercaptanos de dichos aceites realizando una reacción cuyo catalizador es KOH, O₂ y 0,004 a 0,1% en peso de óxido de cobre basado en la solución de KOH.

También, un artículo en Oil and Gas Journal vol. 57 (44) p. 73-78 (1959) titulado "Procedimiento de bajo coste para tratar la gasolina de alto mercaptano" de K.M. Brown y otros, trata sobre el procedimiento de Merox y otros procedimientos del estado de la técnica.

Sin embargo, dicho procedimiento no se aplica a las naftas crudas en las que las sustancias a tratar son aquellas que contienen propiedades de insaturación y nitrógeno, principalmente aquellas propiedades nitrogenadas de carácter básico, que causan no sólo olor sino también inestabilidad de la nafta por color así como turbidez causada por la formación de gomas, sin mencionar que esas sustancias nitrogenadas básicas son perjudiciales para los procesos de tratamiento de hidrosulfuración utilizados como procesos de acabado de la nafta antes de la comercialización.

La oxidación asistida por peróxido es un camino prometedor para el refinado de aceites fósiles y puede atender a varios objetivos, por ejemplo, a la eliminación de compuestos de azufre y nitrógeno presentes en corrientes de hidrocarburos fósiles, principalmente los utilizados como combustibles respecto de los cuales la especificación internacional en cuanto al contenido de azufre se está volviendo paulatinamente más estricta.

Una aplicación adicional es la retirada de dichos compuestos de corrientes usadas en procesos tales como hidrotatamiento, donde el catalizador puede resultar desactivado por los altos contenidos en compuestos de nitrógeno.

Básicamente, la oxidación de peróxido convierte las impurezas de azufre y nitrógeno en compuestos de polaridad más alta, adquiriendo aquellos una mayor afinidad para los disolventes polares relativamente inmiscibles con los hidrocarburos contaminados por los compuestos de azufre y nitrógeno. De esta manera, el propio tratamiento comprende una etapa de reacción de oxidación seguida por una etapa de separación de los productos oxidados por extracción con disolvente polar y/o adsorción y/o destilación.

La etapa de reacción de oxidación que usa peróxidos, así como las etapas de separación de los compuestos oxidados de los hidrocarburos han sido objeto de diversas investigaciones.

Así, el documento EP 0565324A1 enseña una técnica enfocada exclusivamente a la retirada de azufre orgánico del petróleo, petróleo de esquisto o carbón que tiene una etapa de reacción de oxidación con un agente oxidante como H₂O₂ inicialmente a 30°C y luego calentado a 50°C en presencia de un ácido orgánico (por ejemplo HCOOH o AcOH) dispensado con catalizadores, seguida de (a) una etapa de extracción con

disolvente, tal como N, N'-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N, N'-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, acetonitrilo, trialkilfosfatos, alcohol metílico, nitrometano entre otros; o de (b) una etapa de adsorción con alúmina o gel de sílice, o de (c) una etapa de destilación en la que la mejora del rendimiento de la separación viene dada por el aumento del punto de ebullición de los compuestos oxidados de azufre.

Un concepto de tratamiento similar es utilizado por D. Chapados et al. en "Desulfurización por oxidación selectiva y extracción de compuestos que contienen azufre para alcanzar de forma económica las especificaciones extremadamente bajas de azufre propuestas para el combustible diesel", NPRA 2000 Reunión Anual, 26-28 de marzo, 2000, San Antonio, Texas, Paper AM-00-25, referido a un proceso de refinado enfocado también en la reducción del contenido de azufre en aceites, produciéndose la etapa de oxidación a temperaturas por debajo de 100°C y a presiones atmosféricas, seguida de una etapa de extracción de disolvente y una etapa de adsorción. Los autores sugieren además el uso de una unidad de reciclaje de disolventes y otra para el tratamiento biológico del concentrado (productos oxidados extraídos) de la unidad de reciclaje de disolventes, convirtiendo dichos productos oxidados extraídos en hidrocarburos.

De acuerdo con la referencia citada de Chapados y otros, la fase de reacción consiste en una oxidación en la que un resto -O-OH polarizado de un perácido intermedio formado a partir de la reacción de peróxido de hidrógeno y un ácido orgánico produce una oxidación electrofílica del compuestos de azufre, básicamente sulfuros tales como benzotiofenos y dibenzotiofenos y sus compuestos relacionados con alquilo para producir sulfóxidos y sulfonas.

La patente US 3,847,800 enseña que la oxidación de los compuestos de nitrógeno, tales como las quinolinas y sus compuestos relacionados con alquilo, para producir N-óxidos (o nitrones), puede ser promovida también cuando se hacen reaccionar estos compuestos con un óxido de nitrógeno.

Los mecanismos para la oxidación de compuestos que contienen azufre con un perácido derivado de un par de peróxido/ácido orgánico se muestran en la Figura 1 anexa, con el dibenzotiofeno tomado como compuesto modelo.

Según la patente US 2,804,473, la oxidación de aminas con un perácido orgánico conduce a N-óxidos, por lo que se espera una vía de reacción análoga a la del compuesto que contiene azufre para la oxidación de compuestos que contienen nitrógeno con un perácido derivado del par de peróxido/ácido orgánico, como se muestra en la Figura 2 anexa, con quinolina tomada como compuesto modelo. Además, la misma patente de EE.UU. enseña un procedimiento para la producción de perácidos alifáticos inferiores. De acuerdo con esta publicación, los perácidos son útiles en una variedad de reacciones, tales como la oxidación de compuestos insaturados a los correspondientes derivados de óxido de alquileo o compuestos epoxi.

Como se ilustra en la Figura 3 adjunta, también es bien conocido que el peróxido de hidrógeno se descompone naturalmente en intermediarios inestables que producen O_2 y H_2O , proceso que se acelera por la acción de la luz, el calor y principalmente por el pH del medio.

La patente US 5,917,049 describe un procedimiento para preparar ácidos dicarboxílicos que contienen al menos un átomo de nitrógeno donde el correspondiente compuesto heterocíclico de anillo de benceno condensado que lleva al menos un átomo de nitrógeno se oxida en presencia de peróxido de hidrógeno, un ácido de Bronsted y un compuesto de hierro. El compuesto de hierro preferido es nitrato de hierro y se utiliza ácido nítrico como el ácido de Bronsted. La reacción se produce en un medio acuoso.

Además, la patente US 4,311,680 describe un procedimiento para la eliminación de compuestos que contienen azufre tales como H_2S , mercaptanos y disulfuros exclusivamente de corrientes de gas tales como gas natural mediante el flujo de dicha corriente de gas a través de un lecho fijo de Fe_2O_3 en presencia de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Por otra parte, varias publicaciones informan del uso del reactivo de Fenton exclusivamente dirigido a la retirada de contaminantes de efluentes acuosos municipales e industriales. Véase el artículo de C. Walling, "Fenton's Reagent Revisited", *Accts. Chem. Res.*, Vol. 8, pág. 125-131 (1975), patente US 6,126,838 y patente US 6,140,294 entre otros.

El reactivo de Fenton, conocido desde 1894, es tradicionalmente una mezcla de H_2O_2 e iones ferrosos exclusivamente en un medio acuoso, de manera que genere el radical hidroxilo OH como se ilustra en la Figura 4 anexa. El radical hidroxilo es una de las especies más reactivas conocidas. Su Potencia de Oxidación Relativa (ROP) $ROP=2,06$ (relativa a Cl_2 , cuya $ROP=1,0$), es mayor, por ejemplo, que la del oxígeno singlete ($ROP = 1,78$) > H_2O_2 ($ROP = 1,31$) > $HO\cdot$ ($ROP=1,25$) > permanganato ($ROP = 1,24$), lo que la hace capaz de reaccionar con innumerables compuestos.

Sin embargo, las reacciones secundarias consumen o compiten con el radical hidroxilo debido a la presencia de Fe^{3+} o debido a la disociación natural del peróxido de hidrógeno, según se ilustra en la Figura 5 adjunta.

Tales reacciones secundarias pueden minimizarse reduciendo el pH en el medio, ya que la acidez prótica

reverte el equilibrio de disociación del H_2O_2 en H^+ y OOH^- (según la FIGURA 3 adjunta), para evitar la transformación del OOH^- generado en $\text{HOO}^\cdot$, que conducirá más H_2O_2 a H_2O y O_2 a pesar de la cogeneración del radical hidroxilo deseado. Por otra parte, la disminución excesiva del pH conduce a la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que cataliza la descomposición de H_2O_2 a O_2 .

Por lo tanto, se recomienda trabajar a pH 2,0-6,0, mientras que después se ajusta el pH de la reacción hasta 6,1-9,0 para permitir una mejor separación de los productos por floculación de las sales residuales de sulfato ferroso, cuando esta sal es la fuente de cationes ferrosos del reactivo de Fenton convencional.

Sin embargo, en el caso de que se produzcan cualesquiera cationes férricos libres y consuman o inhiban la generación del radical hidroxilo (como en la figura 5), éstos podrían ser eliminados por agentes complejantes (como por ejemplo fosfatos, carbonatos, EDTA, formaldehído, ácido cítrico) sólo si dichos agentes no eliminaran al mismo tiempo los cationes ferrosos también disueltos en medios acuosos y necesarios para la reacción de oxidación.

Las fuentes de Fe activo unido a una matriz sólida conocidas como útiles para generar radicales hidroxilo son los cristales de oxihidratos de hierro FeOOH tales como la Goethita, utilizados para la oxidación del hexaclorobenceno que se encuentra como contaminante de los recursos hídricos del suelo.

R. L. Valentine y H. C. A. Wang, en "Iron oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide" ("Oxidación catalizada por superficie de óxido de hierro de quinolina por peróxido de hidrógeno"), Journal of Environmental Engineering, 124(1), 31-38 (1998), refieren un procedimiento que se utilizará exclusivamente en efluentes acuosos utilizando suspensiones acuosas de óxidos ferrosos tales como ferrihidrita, un óxido de hierro semicristalino y goethita, ambos sintetizados previamente, para catalizar la oxidación del peróxido de hidrógeno de un contaminante de agua modelo, quinolina, presente en concentraciones de casi 10 mg/litro en una solución acuosa cuyas características mimetizan un entorno acuático natural. Entre los óxidos de hierro utilizados por los autores, una suspensión de goethita cristalina que contiene un agente complejante (por ejemplo, carbonatos) produjo una mayor reducción de quinolina de la solución acuosa, después de 41 horas de reacción. Según el autor, el agente complejante se adsorbe sobre la superficie del catalizador para regular la descomposición de H_2O_2 . El artículo no menciona los productos formados y la Goethita empleada fue un material cristalino puro sintetizado por envejecimiento de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a 70°C y $\text{pH}=12$ durante 60 h.

La goethita pura tal como la utilizada por Valentine et al. se encuentra raramente en la naturaleza en apariciones libres; sin embargo, puede existir como un componente de ciertos minerales naturales.

La patente US 5,755,977 describe un proceso en el que un fluido contaminado tal como agua o una corriente de gas que contiene al menos un contaminante se pone en contacto en un proceso continuo con un catalizador de goethita en partículas en un reactor en presencia de peróxido de hidrógeno, ozono o ambos para descomponer los contaminantes orgánicos. Se menciona que la goethita en partículas también se puede usar en forma de mineral natural. Sin embargo, el material de goethita en partículas realmente utilizado por el autor en los Ejemplos era una forma purificada adquirida a partir de fuentes comerciales, y no el mineral natural en bruto.

La goethita se encuentra en la naturaleza en las denominadas arcillas minerales de limonita y/o saprolita, que ocurren en lateritas (apariciones naturales que fueron sometidas a intemperies no erosionadas, por ejemplo, mediante lluvia), como en los depósitos de níquel laterítico, especialmente aquellas capas cerca de las ricas en minerales de níquel (de 5 a 10 m de la superficie). Tales arcillas constituyen la llamada zona limonita (o simplemente limonita), donde la disolución natural fuerte de Si y Mg conduce a altas concentraciones de Al, Ni (0,8-1,5% en peso), también Cr y principalmente Fe (40-60% en peso) como la forma hidratada de FeOOH , es decir, $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Las capas por debajo de la zona de limonita muestran mayores cantidades de níquel laterítico y menores cantidades de hierro como cristales de Goethita. Esta es la llamada zona de saprolita o zona de transición serpentina (25-40% en peso de Fe y 1,5-1,8% en peso de Ni), inmediatamente seguida por la zona de garnierita (10-25% en peso de Fe y 1,8-3,5% en peso de Ni) que es la principal fuente de garnierita, un mineral bruto de níquel para uso industrial.

La literatura disponible enseña además que el oxihidróxido de hierro cristalino FeOOH puede asumir varios patrones de cristalización que pueden obtenerse como cristales puros mediante procedimientos sintéticos. Tales patrones son: $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethita citada anteriormente), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocita), $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita) o incluso $\delta'\text{-FeOOH}$ (Ferroxihita), este último teniendo también propiedades magnéticas. Los patrones de cristalización más comunes son Goethita y Lepidocrocita.

La forma cristalina de oxihidróxido de hierro predominante en la limonita es $\alpha\text{-FeOOH}$, conocida como Goethita. La Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) cristaliza en capas no conectadas, las cuales están formadas por un conjunto de cadenas poliméricas dobles ordenadas. Esto es diferente, por ejemplo, de la forma sintética Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), que muestra el mismo conjunto de cadena doble ordenada con cadenas interconectadas. Esta diferencia estructural hace que la $\alpha\text{-FeOOH}$ sea más propensa a causar la migración de especies libres entre las capas no conectadas.

La limonita contiene hierro a 40-60% en peso además de contenidos más bajos de óxidos de níquel, cromo, cobalto, calcio magnesio, aluminio y silicio, dependiendo del sitio de ocurrencia.

- 5 El área específica de la limonita es de 40-50 m²/g, siendo además un mineral de bajo coste, de fácil pulverización y manipulación; sus características de dispersión en mezclas hidrofóbicas de hidrocarburos fósiles son excelentes.

10 Se observó que la limonita se dispersaba fácilmente en aceites fósiles como precursor de pirrotita (Fe_{1-x}S), según lo informado por T. Kaneko et al en "Transformation of Iron Catalyst to the Active Phase in Coal Liquefaction" ("Transformación de Catalizador de Hierro a la Fase Activa en la Licuefacción de Carbón"), Energy and Fuels 1998, 12, 897-904 y T. Okui et al, in "Proceedings of the Intl. Symposium on the Utilization of Super-Heavy Hydrocarbon Resources (AIST-NEDO)" Actas del Simposio Internacional sobre la Utilización de Recursos de Hidrocarburos Super-Pesados (AIST-NEDO)", Tokio, Sept. 2000.

15 Este comportamiento es diferente del de una sal de Fe (II) tal como sulfato ferroso o nitrato ferroso, que requiere de un medio acuoso para efectuar la formación del reactivo de Fenton.

20 Por lo tanto, la presente invención utiliza la propiedad de dispersión en aceite del mineral de limonita pulverizado para realizar la oxidación directa de tipo Fenton de azufre, nitrógeno, dienos conjugados y otros compuestos insaturados presentes en las corrientes de nafta, además de la clásica oxidación llevada a cabo por perácidos solos.

25 El documento US 2002/189975 y el documento WO 02/092726 del solicitante describen la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en un medio hidrofóbico de petróleo fósil en presencia de un perácido (o un par de peróxido/ácido), siendo la reacción de oxidación catalizada por un óxido de hierro tal como un mineral de limonita pulverizado que funciona como una fuente altamente dispersable de hierro catalíticamente activo en este medio de aceite.

30 Por lo tanto, la literatura menciona procesos para el tratamiento de compuestos orgánicos a partir de aceites fósiles mediante oxidación en presencia de perácidos (o peróxidos y ácidos orgánicos), así como procesos de tratamiento de medios acuosos o gaseosos usando el reactivo de Fenton. El documento US 2002/189975 está referido a la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en un medio hidrofóbico de petróleo fósil en presencia de un perácido (o un par de peróxido/ácido), siendo la reacción de oxidación catalizada por un óxido de hierro tal como un mineral de limonita pulverizado que funciona como una fuente altamente dispersable de hierro catalíticamente activo en este medio de aceite. Sin embargo, no hay descripción ni sugerencia en la literatura de una oxidación extractiva de compuestos polares heteroatómicos, dienos conjugados y otros restos insaturados de corrientes de hidrocarburos en bruto, mediante la cual dichos compuestos se oxidan en presencia de una suspensión acuosa de una solución de un par peróxido/ácido orgánico y un mineral de óxido de hierro y simultáneamente eliminado de dichas corrientes por el propio oxidante, dicho proceso se describe y reivindica en la presente invención.

45 El documento WO-A-02097006 describe la distribución de una materia prima orgánica con un agente oxidante y un sistema catalizador de oxigenación heterogénea para formar una mezcla, que se separa a continuación para recuperar al menos un primer líquido orgánico de baja densidad y al menos una parte del metal catalizador, agua de reacción y co-productos ácidos.

50 El documento EP-B-0029472 describe un procedimiento para eliminar impurezas de hidrocarburos por oxidación con una solución acuosa.

55 El documento WO-A-0148119 describe un proceso para desulfurar selectivamente compuestos de tiopeno en corrientes de hidrocarburos, mediante la oxidación de los compuestos de tiopeno en un medio turbulento de dos fases que comprende una fase de hidrocarburo y una fase acuosa, separándose y oxidándose simultáneamente.

SUMARIO DE LA INVENCION

60 En términos generales, la presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación extractiva de azufre, nitrógeno, dienos conjugados y otros compuestos insaturados presentes en altas cantidades en corrientes de hidrocarburos en bruto ricas en compuestos polares heteroatómicos a partir de aceites fósiles o de procesamiento de combustibles fósiles que realza la polaridad de dichos compuestos heteroatómicos, efectuándose dicha oxidación y extracción acuosa simultánea de los compuestos oxidados resultantes en presencia de peróxido/ácidos orgánicos y un catalizador que es un óxido de hierro crudo tal como las arcillas de limonita, utilizadas en estado natural.

65 La invención se refiere a la oxidación y eliminación y/o inertización simultáneas de azufre, nitrógeno, dienos conjugados y otros compuestos insaturados de dichas corrientes de nafta.

El proceso de la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas. Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para la mejora de corrientes de hidrocarburos crudos por oxidación y/o inertización de azufre, nitrógeno, dienos conjugados y otros compuestos insaturados de corrientes de hidrocarburos en bruto ricas en compuestos polares heteroatómicos y/o restos insaturados en presencia de un par de solución de peróxido/ácido orgánico y un catalizador de óxido de hierro bruto pulverizado a presión atmosférica, temperatura igual o superior a la ambiente, en el que el catalizador de óxido de hierro comprende cualesquiera de oxihidróxido de hierro de fórmula FeOOH , oxihidróxido de hierro hidratado de fórmula $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y formas cristalinas tales como $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocita), $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita) y $\delta\text{-FeOOH}$ (Ferroxyhita) y las corrientes de hidrocarburos en bruto son corrientes de nafta en bruto que tienen:

- (i) un intervalo de punto de ebullición de 30 °C a 300 °C;
- (ii) un contenido de azufre de 7.000 ppm a 9.000 ppm;
- (iii) un contenido de nitrógeno básico de hasta 2.000 ppm;
- (iv) un contenido de nitrógeno total de hasta 3.000 ppm;
- (v) un contenido de olefina de 10 a 40% en peso;
- (vi) un contenido aromático total de 40 a 90% en peso; y
- (vii) un contenido de dieno conjugado de hasta 3 moles/L

y además en el que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) oxidar el azufre, el nitrógeno, los dienos conjugados y los compuestos insaturados presentes en las indicadas corrientes de hidrocarburo bruto mediante:

- (i) mezclar, bajo agitación, dicho ácido orgánico y dicho peróxido, siendo el porcentaje en peso de la solución de peróxido y el ácido orgánico basado en el hidrocarburo bruto de al menos 3 y 4, respectivamente; luego
- (ii) añadir dicha corriente de hidrocarburo en bruto que contiene azufre, nitrógeno, dienos conjugados y compuestos insaturados; añadir un catalizador pulverizado de óxido de hierro bruto seco, ya sea después de la etapa (ii) o en primer lugar a la corriente de hidrocarburo, añadiéndose en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso basado en el peso de hidrocarburo bruto, a un pH de entre 1,0 y 6,0,

llevándose a cabo la reacción bajo reflujo de hidrocarburo vaporizado durante un periodo de tiempo necesario para efectuar la oxidación extractiva y obtener una corriente de hidrocarburo en la que el azufre, el nitrógeno, los dienos conjugados y los compuestos insaturados han sido parcialmente oxidados y de la cual se han extraído simultáneamente por suspensión acuosa oxidante, produciendo una fase de suspensión acuosa inferior y una fase de hidrocarburo oxidado superior;

b) después del final de dicha oxidación extractiva, separar la fase de hidrocarburo superior, neutralizándola y lavándola con agua, filtrando y secando;

c) recuperar la fase de hidrocarburo tratada resultante, inodora, clara, amarillenta y estable y, de la cual los compuestos de nitrógeno total se han eliminado hasta un 90% en peso, los compuestos básicos de nitrógeno se han eliminado hasta 99,7% en peso, los compuestos de dieno conjugado se han eliminado hasta un 22% en peso, y los compuestos de azufre se han eliminado hasta un 13% en peso, seguido por una eliminación de olefinas que oscila entre el 4% y el 16% en peso, estando todos los porcentajes basados en el contenido de la materia prima original.

De este modo, la presente invención proporciona un procedimiento según se define en la reivindicación 1 para la oxidación extractiva y/o inertización de azufre, nitrógeno, dieno conjugado y otros compuestos insaturados de corrientes de hidrocarburos a través de oxidación con un par peróxido/ácido orgánico, estando la oxidación asistida por un mineral de óxido de hierro bruto, pulverizado y seco, tal como limonita.

La presente invención proporciona también un procedimiento según se define en la reivindicación 1 para la oxidación y simultánea eliminación (y/o inertización) de azufre, nitrógeno, dienos conjugados y otros compuestos insaturados de corrientes de hidrocarburos crudos por oxidación con peróxidos y ácidos orgánicos, ayudándose la oxidación mediante una fuente de hierro fijo activo generado in situ a partir de un mineral pulverizado de óxido de hierro bruto tal como limonita.

La presente invención proporciona además un procedimiento como se define en la reivindicación 1 para la oxidación extractiva y/o inertización de azufre, nitrógeno, dieno conjugado y otros compuestos insaturados de corrientes de hidrocarburos crudos en los que la oxidación mejorada en presencia de un catalizador de limonita da lugar a compuestos oxidados que tienen más afinidad para una fase acuosa tal como la suspensión de oxidante que para la fase de hidrocarburo.

La presente invención proporciona además un procedimiento como se define en la reivindicación 1 para la oxidación extractiva y/o inertización de azufre, nitrógeno, dieno conjugado y otros compuestos insaturados de corrientes de hidrocarburos crudos en donde la propiedad de dispersión del catalizador de limonita pulverizado

en la corriente de hidrocarburo ayuda a mejorar la oxidación de dichas corrientes.

La presente invención proporciona todavía un proceso de oxidación extractiva y/o inertización según se define en la reivindicación 1 para obtener corrientes de hidrocarburos tratadas adecuadas como materia prima para procesos de refinado adicionales tales como hidrotratamiento o craqueo catalítico, ya que la mayor parte de los compuestos nocivos del catalizador han sido eliminados.

La presente invención proporciona además un proceso de oxidación extractiva y/o inertización según se define en la reivindicación 1 para obtener, a partir de una corriente de hidrocarburos tal como una nafta cruda contaminada con hasta 0,1% en peso de N básico, hasta 0,2% en peso de N total y hasta 3,0 moles/L de dienos conjugados, corrientes de nafta tratadas que tienen contenidos de nitrógeno básico inferiores a 5 ppm, contenidos de nitrógeno total inferiores a 250 ppm y dienos conjugados inferiores a 1,90 moles/L.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 adjunta ilustra el mecanismo de oxidación de un compuesto de azufre modelo tal como dibenzotiofeno que genera sulfóxidos y sulfonas, en presencia de peróxido de hidrógeno y un ácido orgánico.

La FIGURA 2 adjunta ilustra el mecanismo de oxidación de un compuesto de nitrógeno modelo tal como quinoleína para generar el N-óxido equivalente y regenerar el ácido orgánico.

La FIGURA 3 adjunta ilustra el mecanismo de descomposición natural del peróxido de hidrógeno.

La FIGURA 4 adjunta ilustra la composición del reactivo de Fenton, una mezcla de H_2O_2 e iones ferrosos para generar el radical hidroxilo.

La FIGURA 5 adjunta ilustra el mecanismo de reacciones secundarias que consumen o compiten con la formación del radical hidroxilo.

La FIGURA 6 adjunta es un diagrama de flujo propuesto del procedimiento inventivo.

La FIGURA 7 adjunta es un diagrama de flujo esquemático del proceso del estado de la técnica del documento US 2002/189975.

La FIGURA 8 adjunta es un diagrama de flujo esquemático del proceso de la presente invención en comparación con el diagrama de flujo de estado de la técnica del documento US 2002/189975.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención, la expresión "hidrocarburo bruto" o "nafta cruda" significa cualquier corriente de hidrocarburo o nafta rica en compuestos polares heteroatómicos y/o restos insaturados que no ha sido sometida a ningún proceso de hidrotratamiento, Merox o lavado cáustico.

La presente invención se basa en el principio de la oxidación a través de radicales libres, más concretamente de radicales hidroxilo libres generados por la acción catalítica de un mineral de hierro crudo, más específicamente limonita, sobre una mezcla de una solución de peróxido y un ácido orgánico, combinándose alternativamente la oxidación con el principio de oxidación por medio de la acción de un perácido formado in situ a partir del mismo peróxido y del mismo ácido. Estos principios combinados se describen a fondo en nuestra solicitud anterior US 2002/189975. Según se describe en la misma, el nitrógeno, el azufre y las sustancias contaminantes insaturadas presentes en los aceites fósiles, cuando se oxidan mediante la aplicación de dichos principios, se convierten en sulfonas, sulfóxidos, nitrones y alcoholes de polaridad suficientemente alta para adquirir una afinidad incrementada para ciertos disolventes orgánicos y adsorbentes. Es por ello que la separación de los productos oxidados resultantes se lleva a cabo con la ayuda de dichos disolventes y adsorbentes.

En el caso específico del presente procedimiento de oxidación extractiva dirigido a hidrocarburos en bruto tales como los cortes de nafta en bruto procedentes de procesos de refinado tales como la retorta de petróleo de esquisto, las sustancias contaminantes oxidadas mediante el uso de tales principios muestran una marcada afinidad para la propia suspensión acuosa oxidante. Esta es la razón por la cual tales compuestos oxidados se extraen fácil y rápidamente del medio de reacción. Este comportamiento se ilustra en la Figura 8.

Por otra parte, según la Figura 7, en el caso de la oxidación de la fracción de aceite fósil del documento US 2002/189975, los contaminantes oxidados presentes en el medio de reacción hidrocarbonado no tienen afinidad suficiente para la suspensión acuosa oxidante, requiriendo por lo tanto el uso de un disolvente orgánico fuertemente polar y/o adsorbentes apropiados para lograr la separación de dichos contaminantes.

Por lo tanto, la mejora proporcionada por la presente invención con relación a dicho documento US 2002/189975 permite prescindir de etapas costosas desde el punto de vista operativo, tales como la propia extracción de disolvente orgánico, incluyendo la regeneración del disolvente, y/o la adsorción incluyendo regeneración del adsorbente. Tales pasos generalmente provocan un bajo rendimiento general del proceso debido a las diversas pérdidas de material a lo largo del mismo. Como consecuencia de las etapas más económicas y operativamente más sencillas proporcionadas por presente procedimiento, se obtienen mayores rendimientos del producto.

Con el fin de facilitar la comprensión de los principios de la presente invención, los párrafos siguientes exponen los principios teóricos así como la puesta en práctica en laboratorio de los mismos de una manera didáctica.

5 • Materia prima

Una materia prima particularmente útil para el presente procedimiento según se define en la reivindicación 1 es la nafta cruda obtenida a partir de retorta de petróleo de esquisto u otros procesos de refinado. Las corrientes de nafta útiles para el presente procedimiento no necesitan haber sido hidrotratadas o endulzadas. El intervalo de punto de ebullición de estos productos de nafta es según se define en la reivindicación 1. Preferiblemente, el intervalo de ebullición es de 35 °C a 240 °C. Los contenidos de olefinas, más específicamente compuestos de olefina de cadena abierta o cíclicos, por ejemplo, monoolefinas, diolefinas o poliolefinas son según se definen en la reivindicación 1.

15 • Catalizador

El procedimiento de oxidación extractiva presentado en la presente invención se produce mediante la combinación de peróxido y un ácido orgánico, activándose la oxidación mediante un catalizador de óxido de Fe bruto pulverizado y seco.

El catalizador de óxido de hierro son minerales de limonita compuestos en su mayoría por oxihidróxido de hierro. Para los propósitos de la invención, el mineral de limonita se utiliza en estado natural, sólo se pulveriza hasta una granulometría inferior a 0,71 mm (Tyler de malla 25), preferiblemente inferior a 0,177 mm (Tyler de malla 80) y seca.

Pueden utilizarse formas cristalinas, semicristalinas y amorfas de compuestos de óxido de hierro. Los óxidos de hierro útiles son los oxihidróxidos de hierro mencionados anteriormente, tales como α -FeOOH (Goethita), γ -FeOOH (Lepidocrocita), β -FeOOH (Akaganeita), o incluso δ' -FeOOH (Ferroxyhita), este último teniendo también propiedades magnéticas. Una forma preferida de oxihidróxido de hierro es la arcilla limonita.

El catalizador de hierro puede prepararse pulverizando, amasando y granulando los óxidos citados anteriormente, estando el hierro en forma de hidróxido, óxido o carbonato, solo o mezclado con materiales inorgánicos tales como alúmina, sílice, magnesita, hidróxido de calcio, óxido de manganeso y similares.

Las arcillas limonitas son abundantes en numerosos sucesos naturales en todo el mundo, por ejemplo, Brasil, Australia, Indonesia, Venezuela y otros países. En algunos casos, la limonita es un producto de desecho de las actividades mineras del níquel y, por lo tanto, un material de bajo costo.

El área de la superficie de la limonita es de 40-50 m²/g. El contenido de hierro de la limonita es de alrededor del 40-60% en peso.

Debe entenderse que la limonita pulverizada tiene una fuerte afinidad para la fase de hidrocarburo; se humedece mediante el mismo e interactúa con peróxidos (peróxido de hidrógeno y peroxiácidos), los cuales están usualmente presentes en la fase acuosa. Por lo tanto, sin querer estar especialmente ligado a ninguna teoría en particular, se plantea la hipótesis de que la superficie de goethita presente en la limonita pulverizada lleva esos peróxidos a la fase oleosa. Al mismo tiempo, estos peróxidos provocan que sitios fijados de Fe se activen a partir de Fe (III) a Fe (II), lo que cataliza la formación del radical hidroxilo.

La cantidad catalítica de limonita a utilizar en el presente procedimiento puede oscilar dentro de límites bastante grandes, por ejemplo de 0,01 a 5,0% en peso, y más preferiblemente de 0,5 a 3,0% en peso basado en el peso de la nafta cruda sometida al proceso.

El peróxido útil en la práctica de la invención puede ser inorgánico u orgánico.

De forma análoga al peróxido, también se puede utilizar ozono, solo o mezclado con el (los) peróxido(s).

Preferiblemente, el peróxido inorgánico es un hidroperóxido que puede ser el peróxido de hidrógeno H₂O₂.

El peróxido de hidrógeno se emplea preferiblemente como una solución acuosa de 10% a 70% en peso de H₂O₂ basada en el peso de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, más preferiblemente conteniendo de 30% a 70% en peso de H₂O₂.

El peróxido orgánico puede ser un hidroperóxido de acilo de fórmula ROOH, en donde R=alquilo, H_{n+2}C_nC(=O)- (n≥1), Arilo-C(=O)-, HC(=O)-.

El ácido orgánico es preferiblemente un ácido carboxílico RCOOH o su forma de anhídrido deshidratado RC(=O)OC(=O)R, en donde R puede ser H, o C_nH_{n+2}(n≥1) o X_mCH_{3-m}COOH (m=1~3, X=F, Cl, Br), ácido policarboxílico -[R(COOH)-R(COOH)]_{x-1}- donde (x≥2), o incluso un ácido benzoico o mezclas de los mismos

en cualquier cantidad.

Un ácido carboxílico preferido es el ácido fórmico. Normalmente, el ácido fórmico se emplea a una concentración que oscila entre el 85% y el 100% en peso. El ácido fórmico preferido es un producto de grado analítica, que tiene una concentración de entre 98-100% en peso.

Otro ácido carboxílico preferido es el ácido acético. Usualmente, el ácido acético se emplea a una concentración que oscila del 90% al 100% en peso.

El porcentaje en peso de la solución de peróxido y ácido orgánico basado en hidrocarburo bruto es al menos 3 y 4, respectivamente. Más preferiblemente, el porcentaje en peso de la solución de peróxido y ácido orgánico es de 6 a 15 y de 8 a 20, respectivamente. Porcentajes más altos de peso dependerán de la viabilidad económica.

En vista de la presencia de ácido en el medio de reacción, el pH del medio es generalmente ácido, variando de 1,0 a 6,0, siendo preferiblemente 3,0.

La relación molar de peróxido/ácido orgánico útil oscilará entre 0,5 y 1,2, preferiblemente entre 0,9 y 1,1, o más preferiblemente entre 0,95 y 1.

Después de la oxidación, el medio se neutraliza a un pH de 6,1-9,0 con la ayuda de una solución saturada de Na_2CO_3 o de cualquier otra solución salina alcalina.

El componente de hierro, tal como se encuentra en todas las superficies de partículas de limonita finamente pulverizada, es adecuado para la reacción con un peróxido tal como H_2O_2 en contacto con una fase oleosa con el fin de generar el radical hidroxilo activo para oxidar compuestos orgánicos tales como compuestos insaturados, así como contaminantes de nitrógeno y azufre presentes en dicha fase oleosa.

El radical hidroxilo generado es un oxidante potente y su actividad oxidativa está asociada a la actividad oxidativa iónica del perácido orgánico, mejorando sustancialmente la oxidación de aceites fósiles y productos relacionados. Como se verá más adelante en la presente memoria descriptiva, por medio de un Ejemplo comparativo, los compuestos oxidados producidos muestran mayor afinidad para los disolventes polares que en el caso de que los aceites se trataran solo con el par peróxido-ácido orgánico.

Así, el procedimiento de la invención implica fundamentalmente una etapa de oxidación a temperatura ambiente que combina de forma sinérgica dos mecanismos de reacción: (1) uno a través de radicales libres activos, producidos por la reacción de un peróxido de un par peróxido/ácido orgánico con la superficie de los cristales del óxido de hierro combinado con (2) una oxidación por la acción de un perácido intermedio generado por la reacción del peróxido con un ácido orgánico.

Como se verá más adelante en la presente memoria descriptiva, las investigaciones llevadas a cabo por el solicitante han llevado a la conclusión de que estos dos mecanismos de oxidación combinados producen un producto final de contenidos inferiores en azufre total, nitrógeno y compuestos insaturados principalmente compuestos de nitrógeno básico.

El grado de eliminación de compuestos de nitrógeno y azufre depende en gran medida de la combinación de las cantidades de peróxido, ácido orgánico y limonita. Por ejemplo, proporciones molares mayores de peróxido y ácido orgánico conducen a una eliminación más acusada de esos contaminantes. Además, la mayor proporción molar de peróxido favorece la eliminación de compuestos insaturados hasta cierto punto. Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento flexible, fácilmente adaptable a las condiciones contaminantes de la materia prima de hidrocarburo bruto a tratar.

• Reacción en un solo recipiente y extracción

La oxidación extractiva de la invención es un sistema de un solo recipiente. Los compuestos oxidados producidos se extraen del medio de hidrocarburo por la fase acuosa tan pronto se forman, ya que la afinidad de la fase acuosa y aquellos compuestos se potencia tras la oxidación.

En cuanto al orden de adición de los compuestos oxidantes contemplados en la práctica de la invención a la oxidación y la eliminación de compuestos S y N a partir de un medio de hidrocarburo crudo, el concepto de la invención contempla dos modos principales.

El par peróxido/ácido orgánico previamente mezclado se añade a una mezcla de materia prima de hidrocarburo bruto tal como se ha definido anteriormente con el catalizador, que es un mineral de óxido de hierro pulverizado y seco, preferiblemente mineral de limonita.

De manera alternativa, la materia prima de hidrocarburo se añade sobre el par peróxido/ácido orgánico, se mezcla previamente y después recibe la adición del catalizador de hierro.

En cuanto a las condiciones de la reacción, la presión es atmosférica, mientras que la temperatura se extiende desde la temperatura ambiente al comienzo de la reacción hasta una temperatura final que oscila entre 60°C y 80°C mediante auto-calentamiento con una duración de aproximadamente entre 10 minutos y 30 minutos. Después de esto, el sistema de reacción se enfría hasta el final del tiempo total de reacción, que oscila entre 1 hora y 1,5 horas.

La reacción global se efectúa bajo agitación. La agitación debe ser lo suficientemente fuerte para mantener suspendida la suspensión acuosa.

La reacción se lleva a cabo bajo reflujo de hidrocarburo vaporizado, siendo la vaporización debida a la reacción de auto-calentamiento. El reflujo se enfría mediante un fluido tal como alcohol etílico o acetona a una temperatura tan fría como -5 ° C.

Los mecanismos de formación de radicales libres de hidroxilo conducen a la generación de O₂ libre, que puede ser controlado por la cantidad de catalizador. Por otra parte, la generación de O₂ produce una cierta cantidad de espuma dentro del medio de reacción, lo que aumenta la transferencia de especies activas a lo largo de las fases inmiscibles.

Las reacciones de generación de radicales libres, así como la oxidación de la reacción del compuesto insaturado, son exotérmicas, haciendo posible proporcionar energía a otras reacciones endotérmicas paralelas. La evolución total del calor proporciona un perfil de temperatura que comienza a temperatura ambiente y se extiende hasta 70 ° C dentro de un intervalo de tiempo de 10 a 30 minutos, seguido de un cierto período estacionario a esa temperatura máxima, y después de eso, disminuyendo hasta la temperatura ambiente. Alternativamente, el perfil de temperatura puede comenzar a una temperatura superior a la ambiente, por ejemplo, de 35°C a 45°C, obtenida por calentamiento externo, y seguida del mismo comportamiento de auto-calentamiento que se ha indicado anteriormente.

Los reactantes son una mezcla trifásica, constituida por una fase de hidrocarburo que comprende el hidrocarburo tratado, una fase acuosa que comprende el oxidante agotado y una fase sólida, que comprende el catalizador de óxido de hierro.

Después de la terminación de la reacción, esta mezcla se enfría a temperatura ambiente y se decanta para separar la fase de suspensión acuosa de la fase de hidrocarburo. La fase de suspensión acuosa comprende la solución oxidante agotada y el catalizador de óxido de hierro en su mayor parte reutilizable en otras reacciones.

La fase de hidrocarburo, cuyo pH está normalmente en el intervalo de 3-4, se neutraliza para eliminar la acidez residual que queda del medio de reacción. Los agentes neutralizantes preferidos son soluciones salinas alcalinas, tales como una solución de Na₂CO₃, or Na₂SO₃. El pH del hidrocarburo neutralizado está en el intervalo de 5-6, ligeramente menor que el neutro para evitar la basicidad residual de la solución alcalina, que podría causar malas interpretaciones analíticas durante la determinación del contenido de nitrógeno básico, incluso si el hidrocarburo neutralizado se lava adicionalmente con agua destilada para eliminar las sales residuales.

Después, el hidrocarburo neutralizado y lavado se filtra y se seca con ayuda de cualquier procedimiento o medio de secado bien conocido. Por razones de conveniencia, las aguas residuales y las soluciones alcalinas neutralizantes residuales pueden ser recicladas después de ser parcialmente purgadas.

La fase de suspensión acuosa, que comprende la solución oxidante agotada y el catalizador de óxido de hierro, se decanta para separar la fase sólida del catalizador, que puede eliminarse o reutilizarse después de ser lavada y secada. En caso de que se reutilice, se purga una pequeña porción del catalizador sólido y se prepara con limonita fresca para reemplazar el catalizador agotado, toda vez que la deposición de material oxidado tiene lugar sobre la superficie del catalizador, y que el catalizador se inactiva por la conversión de Goethita en maghemita y hematita, limitándose la materia inactiva a ca. 2% según mediciones de rayos X.

De forma análoga, la solución acuosa superior que comprende en su mayor parte ácido orgánico puede ser eliminada o reutilizada. En este último caso, una pequeña porción de esta solución acuosa se purga y se prepara con ácido orgánico fresco antes de su reutilización. Esta solución acuosa superior contiene la mayor parte del material oxidado y extraído del hidrocarburo, por lo tanto las porciones purgadas y preparadas deben ser diseñadas en consecuencia.

Las porciones líquidas purgadas pueden considerarse como parte de la eliminación de aguas residuales ácidas de la refinería.

La invención se ilustra adicionalmente mediante el diagrama de flujo esquemático de la Figura 6.

Por lo tanto, en el reactor **1**, se introduce hidrocarburo bruto a través de la línea **14** y limonita fresca, a través de la línea **21**. El tanque **2** contiene una solución de peróxido fresco y ácido orgánico; al tanque **2** se dirige alternativamente a través de la línea **19**, una porción reciclada de solución acuosa de ácido orgánico residual.

La reacción se lleva a cabo bajo reflujo por medio del sistema de condensación **3**, del que se descarga una corriente de gas que contiene O_2 mediante la línea **15**. La mezcla oxidada se dirige a través de la tubería **16** al decantador **4**, donde la fase acuosa de suspensión se decanta y se dirige al decantador **5** a través de la línea **17**. El sólido decantado, en su mayor parte compuesto de catalizador reutilizable, es dirigido a la lavadora de agua **6** a través de la línea **20** y luego dirigido a un secador alternativo **7** antes de ser reciclado al reactor **1**, siendo purgada una parte de la corriente sólida de la línea **22** a través de la línea **23**. La solución acuosa superior de ácido orgánico del decantador **5** es dirigida a través de la línea **18** para ser dispuesta a través del sistema de tratamiento de agua, después de ser neutralizada en **8** si es necesario. La fase de hidrocarburo superior del decantador **4** se dirige a través de la línea **24** al bloque **9** donde el hidrocarburo oxidado se neutraliza con ayuda de una solución alcalina y se separa de la salmuera residual por decantación, enviando la salmuera residual a desecho. El hidrocarburo neutralizado se dirige a través de la línea **25** a la lavadora de agua **10**, donde las sales restantes se lavan de la corriente de hidrocarburo, enviándose el agua residual a desecho. El hidrocarburo lavado es dirigido al secador **11** a través de la línea **26**. El hidrocarburo tratado se produce a través de la línea **27**.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes Ejemplos, que no deben ser interpretados como limitativos de la misma.

EJEMPLOS

Los Ejemplos que siguen se refieren al tratamiento que se aplica a los cortes de nafta en bruto obtenidos a partir de retorta de petróleo de esquisto.

EJEMPLO 1

A un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 litro, provisto de un condensador de reflujo enfriado con alcohol etílico a $-16^{\circ}C$ seguido por un trampero de hielo seco de material de hidrocarburo no refluído transportado por gases no condensables, se añadieron 500 ml de nafta de petróleo de esquisto en bruto que tiene un intervalo de destilación de $35^{\circ}C$ a $240^{\circ}C$ y que contiene 814,6 ppm de nitrógeno básico, 1.071,9 ppm de nitrógeno total y 7.249,7 ppm de azufre total. A continuación se añadieron 5 g de mineral de limonita (45% en peso de Fe, procedente de minas de mineral de níquel localizadas en el centro de Brasil) después de ser pulverizado por debajo de 0,177 mm y por encima de 0,149 mm (malla de Tyler de -80 a +100) y secado en horno durante una hora a $150^{\circ}C$. El contenido se agitó vigorosamente. El matraz se calentó a una temperatura de $50^{\circ}C$ durante 27 minutos. Después se terminó el calentamiento y se añadió la solución oxidante.

La solución oxidante previamente preparada contenía 65 ml de H_2O_2 30% p/p y 24 ml de ácido fórmico de grado analítico. La solución se agitó durante 1 minuto, hasta que se liberaron burbujas de oxígeno.

La solución oxidante así preparada se añadió al contenido del matraz de reacción durante 20 minutos. El caudal de la solución oxidante fue de 4,9 mL/min. La reacción se llevó a cabo durante otros 10 minutos, con el fin de alcanzar 30 minutos de tiempo de reacción total.

Durante la reacción, la temperatura alcanza los $62^{\circ}C$ durante los primeros 10 minutos, y después de 30 minutos se vuelve a encontrar a $50^{\circ}C$.

Una vez completada la reacción, se separan las fases nafta y acuosa (suspensión). La suspensión acuosa se desecha.

Como tratamiento de acabado, la fase de nafta (pH=3-4) se neutralizó con 200 ml de una solución acuosa de Na_2SO_3 al 10% p/p durante 25 minutos bajo agitación vigorosa. Las fases acuosa y orgánica fueron entonces separadas, y se dejaron 20 minutos adicionales para la decantación completa de la materia sólida visible residual. Se descartó la solución acuosa residual y se recogió la nafta neutralizada (pH=6-7).

La nafta así neutralizada se lavó con 100 ml de agua desmineralizada y las fases se separaron de nuevo. La nafta así lavada se secó y se filtró sobre algodón y se envió para análisis.

El rendimiento de la nafta mejorada así obtenida de este lote de experimentos de laboratorio fue de 89,4% p/p más 5-6% p/p atribuido a las pérdidas de nafta debidas a la evaporación durante los procedimientos experimentales en banco. Debe indicarse que cuando se trabaja en un proceso continuo a mayor escala, se espera que dichas pérdidas de 5-6% p/p no se produzcan o, en caso afirmativo, lo sean en una medida muy reducida.

El análisis experimental de nafta mejorada indicó 16,8 ppm de nitrógeno básico (eliminación del 97,9%), 6.282,7 ppm de azufre total (eliminación del 13,1%) y 171,9 ppm de nitrógeno total (eliminación del 84,0%).

EJEMPLO 2

A un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 litro, provisto de un condensador de reflujo enfriado con

alcohol etílico a -16°C seguido por un trampero de hielo seco de material de hidrocarburo no refluído transportado por gases no condensables, se añadió la solución oxidante constituida por 40 ml de H₂O₂ 50% p/p y 32 ml de ácido fórmico de grado analítico. El contenido se agitó durante 10 minutos. A continuación se añadieron 500 ml de nafta de petróleo de esquisto crudo que tenía un intervalo de destilación de 41°C a 255°C y que contenía 813,2 ppm de nitrógeno básico, 1,900 ppm de nitrógeno total, 8,100 ppm de azufre total, 2,37 moles/L de dienos conjugados y 26,3% p/p de olefinas. La mezcla se agitó durante 2 minutos y luego se añadieron 5 g de mineral limonita (45% en peso de Fe, procedente de minas de níquel localizadas en el Brasil Central) después de ser pulverizado por debajo de 0,105 mm (malla de Tayler de -150) y secado en horno durante 1 hora a 150 °C. La temperatura máxima alcanzada fue de 70 °C después de 12 minutos de reacción. Después de 35 minutos de reacción, el sistema de reacción se enfrió externamente por medios conocidos. El tiempo total de reacción alcanzó los 80 minutos. La temperatura final era la ambiente.

Una vez completada la reacción, se separaron las fases nafta y acuosa (suspensión). La suspensión acuosa se desechó.

Como tratamiento de acabado, la fase de nafta (pH =3-4) se neutralizó con 200 ml de una solución acuosa de Na₂CO₃ al 10% p/p durante 35 minutos bajo agitación vigorosa. Después se separaron las fases acuosa y orgánica y se dejaron 20 minutos adicionales para la decantación completa de la materia sólida visible residual. Se descartó la solución acuosa residual y se recogió la nafta neutralizada (pH = 6-7).

La nafta así neutralizada se lavó con 100 ml de agua desmineralizada y las fases se separaron. La nafta así lavada se recuperó por filtrado sobre algodón y se envió para análisis.

El rendimiento de la nafta mejorada obtenida de este lote de experimentos de laboratorio fue 83,95% p/p más ca. 9% p/p atribuido a las pérdidas de nafta debidas a la evaporación durante los procedimientos experimentales en banco. Debe señalarse que cuando se trabaja en un proceso continuo a mayor escala, se espera que dichas pérdidas no se produzcan o, en caso afirmativo, lo sean en una medida muy reducida.

El análisis experimental de nafta mejorada indicó 4,6 ppm de nitrógeno básico (eliminación del 99,4%), 7.727 ppm de azufre total (eliminación de 10,2%), 234 ppm de nitrógeno total (eliminación del 87,7%), 2,03 moles/L de dienos conjugados (eliminación del 14,3%) y 25,1% p/p de olefinas (eliminación 4,56%).

EJEMPLO 3

A un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 litro, provisto de un condensador de reflujo enfriado con alcohol etílico a -16°C seguido por un trampero de hielo seco de material de hidrocarburo no refluído transportado por gases no condensables, se añadió la solución oxidante constituida por 40 ml de H₂O₂ 50% p/p y 32 ml de ácido fórmico de grado analítico. El contenido se agitó durante 10 minutos. A continuación se añadieron 500 ml de nafta de petróleo de esquisto crudo que tenía un intervalo de destilación de 41°C a 255°C y que contenía 813,2 ppm de nitrógeno básico, 1.900 ppm de nitrógeno total, 8.100 ppm de azufre total, 2,37 moles/L de dienos conjugados y 26,3% p/p de olefinas. La mezcla se agitó durante 2 minutos y después se añadieron 3 g de mineral de limonita (45% en peso de Fe procedente de minas de níquel ubicadas en el centro de Brasil) después de ser pulverizado por debajo de 0,105 mm (malla de Tyler de -150) y secado en horno durante 1 hora a 150 °C. La temperatura máxima alcanzó 69,2 °C, permaneciendo a esta temperatura durante 15 minutos. Después de 25 minutos de reacción, la temperatura comenzó a disminuir, alcanzando 46,5°C después de 60 minutos y luego el sistema de reacción se enfrió externamente hasta temperatura ambiente.

Una vez completada la reacción, se separaron las fases nafta y acuosa (suspensión). La suspensión acuosa se desechó.

Como tratamiento de acabado, la fase de nafta (pH = 3-4) se neutralizó con 200 ml de una solución acuosa de Na₂CO₃ al 10% p/p durante 35 minutos bajo agitación vigorosa. Después se separaron las fases acuosa y orgánica y se dejaron 20 minutos adicionales para la decantación completa de la materia sólida visible residual. Se descartó la solución acuosa residual y se recogió la nafta neutralizada (pH=6-7).

La nafta así neutralizada se lavó con 100 ml de agua desmineralizada y se separaron las fases. La nafta así lavada se recuperó por filtrado sobre algodón y se envió para análisis.

El rendimiento de la nafta mejorada obtenida de este lote de experimentos de laboratorio fue 85,4% p/p más ca. 6-7% p/p atribuido a las pérdidas de nafta debidas a la evaporación durante los procedimientos experimentales en banco. Debe señalarse que cuando se trabaja en un proceso continuo a mayor escala, se espera que dichas pérdidas no se produzcan o, en caso afirmativo, lo sean en una medida muy reducida.

El análisis experimental de nafta mejorada indicó 4,5 ppm de nitrógeno básico (eliminación del 99,45%), 7.090 ppm de azufre total (eliminación del 12,47%), 1,86 moles/L de dienos conjugados (eliminación del 21,52%) y 22,0% p/p de olefinas (eliminación del 16,35%).

EJEMPLO 4

A un matraz de fondo redondo de tres bocas, de 1 litro, provisto de un condensador de reflujo enfriado con alcohol etílico a -16°C , seguido por un trampero de hielo seco de material de hidrocarburo no refluído transportado por gases no condensables, se añadió la solución oxidante compuesta de 32 ml de H_2O_2 60% p/p y 24 ml de ácido fórmico de grado analítico. El contenido se agitó durante 10 minutos. A continuación se añadieron 500 ml de nafta de petróleo de esquisto crudo que tenía un intervalo de destilación de 41°C a 255°C y que contenía 813,2 ppm de nitrógeno básico, 1.900 ppm de nitrógeno total, 8.100 ppm de azufre total, 2,37 moles/L de dienos conjugados y 26,3% p/p de olefinas. La mezcla se agitó durante 2 minutos y después se añadieron 3 g de mineral de limonita (45% en peso de Fe procedente de minas de níquel ubicadas en el centro de Brasil) después de ser pulverizado por debajo de 0,105 mm (malla de Tyler de -150) y secado en horno durante 1 hora a 150°C . La temperatura máxima alcanzó $71,5^{\circ}\text{C}$ después de 10 minutos, permaneciendo a esta temperatura durante 20 minutos adicionales. A continuación, la temperatura comenzó a disminuir, alcanzando $45,2^{\circ}\text{C}$ después de 60 minutos de reacción, y la reacción se enfrió externamente a temperatura ambiente.

Una vez completada la reacción, se separaron las fases nafta y acuosa (suspensión). La suspensión acuosa se desechó.

Como tratamiento de acabado, la fase de nafta ($\text{pH}=3-4$) se neutralizó con 200 ml de una solución acuosa de Na_2CO_3 al 10% p/p durante 35 minutos bajo agitación vigorosa. Después se separaron las fases acuosa y orgánica y se dejaron 20 minutos adicionales para la decantación completa de la materia sólida visible residual. Se descartó la solución acuosa residual y se recogió la nafta neutralizada ($\text{pH}=6-7$).

La nafta así neutralizada se lavó con 100 ml de agua desmineralizada y las fases se separaron. La nafta así lavada se recuperó por filtrado sobre algodón y se envió para análisis.

El rendimiento de la nafta mejorada obtenida de este lote de experimentos de laboratorio fue de 85,9% p/p más 9-10% p/p atribuido a pérdidas de nafta debidas a la evaporación durante los procedimientos experimentales en banco. Debe señalarse que cuando se trabaja en un proceso continuo a mayor escala, se espera que dichas pérdidas no se produzcan o, en caso afirmativo, lo sean en una medida muy reducida.

El análisis experimental de la nafta mejorada indicó 4,8 ppm de nitrógeno básico (eliminación del 99,41%), 7.020 ppm de azufre total (eliminación del 13,3%), 1,84 moles/L de dienos conjugados (eliminación del 22,36%) y 22,6% p/p de olefinas (eliminación del 14,07%).

REIVINDICACIONES

5

1. Procedimiento para la mejora de corrientes de hidrocarburos crudos por oxidación y/o inertización de azufre, nitrógeno, dienos conjugados y otros compuestos insaturados de corrientes de hidrocarburos en bruto ricas en compuestos polares heteroatómicos y/o restos insaturados en presencia de un par de solución de peróxido/ácido orgánico y un catalizador de óxido de hierro bruto pulverizado a presión atmosférica, a temperatura igual o superior a la temperatura ambiente, en el que el catalizador de óxido de hierro comprende cualesquiera de oxihidróxido de hierro de fórmula FeOOH , oxihidróxido de hierro hidratado de fórmula $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y formas cristalinas tales como $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocita), $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeita) y $\delta\text{-FeOOH}$ (Ferroxyhita) y las corrientes de hidrocarburos en bruto son corrientes de nafta en bruto que tienen:

- (i) un intervalo de punto de ebullición de 30 °C a 300 °C;
- (ii) un contenido de azufre de 7.000 ppm a 9.000 ppm;
- (iii) un contenido de nitrógeno básico de hasta 2.000 ppm;
- (iv) un contenido de nitrógeno total de hasta 3.000 ppm;
- (v) un contenido de olefina de 10 a 40% en peso;
- (vi) un contenido aromático total de 40 a 90% en peso; y
- (vii) un contenido de dieno conjugado de hasta 3 moles / L;

y además en el que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) oxidar el azufre, el nitrógeno, los dienos conjugados y los compuestos insaturados presentes en las indicadas corrientes de hidrocarburo bruto mediante:

- (i) mezclar, bajo agitación, dicho ácido orgánico y dicho peróxido, siendo el porcentaje en peso de la solución de peróxido y el ácido orgánico basado en el hidrocarburo bruto de al menos 3 y 4, respectivamente; entonces
- (ii) añadir dicha corriente de hidrocarburo en bruto que contiene azufre, nitrógeno, dienos conjugados y compuestos insaturados; añadir un catalizador pulverizado de óxido de hierro bruto seco, ya sea después de la etapa (ii) o en primer lugar a la corriente de hidrocarburo, añadiéndose en una cantidad de 0,01 a 5,0% en peso basado en el peso del hidrocarburo bruto, a un pH de entre 1,0 y 6,0

llevándose a cabo la reacción bajo reflujo de hidrocarburo vaporizado durante un periodo de tiempo necesario para efectuar la oxidación extractiva y obtener una corriente de hidrocarburo en la que el azufre, el nitrógeno, los dienos conjugados y los compuestos insaturados han sido parcialmente oxidados y de la cual se han extraído simultáneamente por suspensión acuosa oxidante, produciendo una fase de suspensión acuosa inferior y una fase de hidrocarburo oxidado superior;

- b) después del final de dicha oxidación extractiva, separar la fase de hidrocarburo superior, neutralizándola y lavándola con agua, filtrando y secando;
- c) recuperar la fase de hidrocarburo tratada resultante, inodora, clara, amarillenta y estable y, de la cual los compuestos de nitrógeno total se han eliminado hasta un 90% en peso, los compuestos básicos de nitrógeno se han eliminado hasta un 99,7% en peso, los compuestos de dieno conjugado se han eliminado hasta un 22% en peso, y los compuestos de azufre se han eliminado hasta un 13% en peso, seguido por una eliminación de olefinas que oscila entre el 4% y el 16% en peso, estando todos los porcentajes basados en el contenido de la materia prima original.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la nafta en bruto se obtiene a partir de retorta de petróleo de esquisto.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador de óxido de hierro es arcilla limonita.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la cantidad de catalizador de óxido de hierro es de 0,5 a 3,0% en peso basado en el peso del hidrocarburo bruto sometido al proceso.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la granulometría del catalizador de óxido de hierro está comprendida entre 0,105 mm (malla de Tyler de 150) y 0,71 mm (malla de Tyler de 25).
- 5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la granulometría del catalizador de óxido de hierro es 0,149 mm (malla de Tyler de 100).
- 10 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el peróxido se añade como tal o en solución.
- 15 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el peróxido es peróxido de hidrógeno a una concentración de al menos 30% en peso.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la concentración de peróxido de hidrógeno es del 50% en peso.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la concentración de peróxido de hidrógeno es del 60% en peso.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los compuestos oxidados se extraen en la suspensión por el oxidante acuoso como resultado de una fuerte afinidad de los compuestos para la suspensión.
- 35 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el ácido orgánico es ácido fórmico o ácido acético.
- 40 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el porcentaje en peso de la solución de peróxido y ácido orgánico basado en el hidrocarburo bruto es de 6 a 15 y de 8 a 20, respectivamente.
- 45 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la relación molar peróxido/ácido orgánico está en el intervalo de 0,5 a 1,2.
- 50 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicha relación molar está en el intervalo de 0,9 a 1,1.
- 55 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicha relación molar está en el intervalo de 0,95 a 1.
- 60 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el agua residual y las soluciones neutralizantes alcalinas residuales del hidrocarburo neutralizado y lavado se purgan por completo; o en el que el agua residual y las soluciones neutralizantes alcalinas residuales del hidrocarburo neutralizado y lavado se reciclan después de ser parcialmente purgadas.
- 65 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la suspensión acuosa, que comprende la solución oxidante agotada y el catalizador de óxido de hierro, se decanta para separar la fase sólida del catalizador.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que la fase sólida del catalizador se elimina o se reutiliza después de ser lavada y secada.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que una parte del catalizador sólido reutilizado se purga y se prepara con limonita fresca para reemplazar el catalizador agotado.

FIG. 1

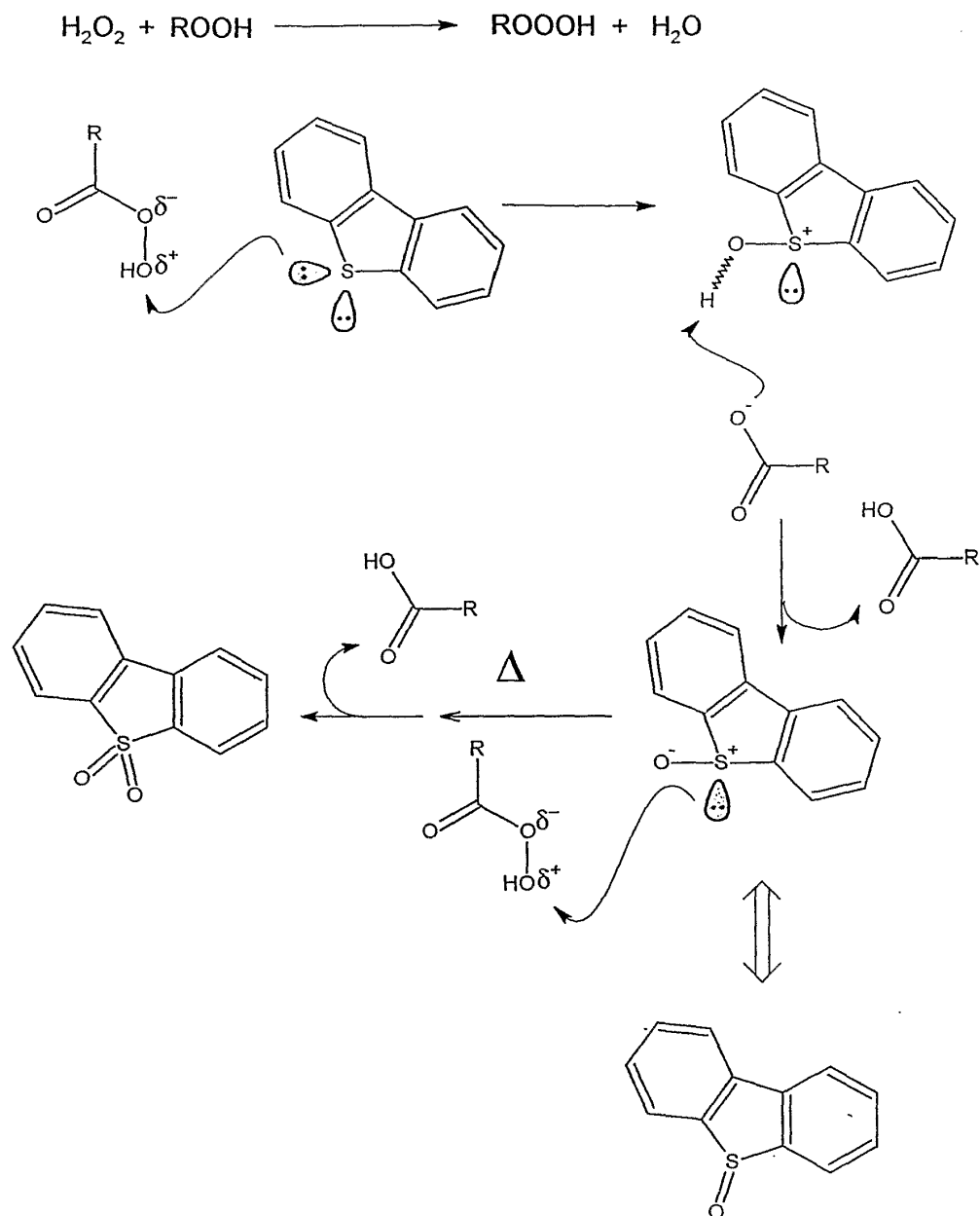


FIG. 2

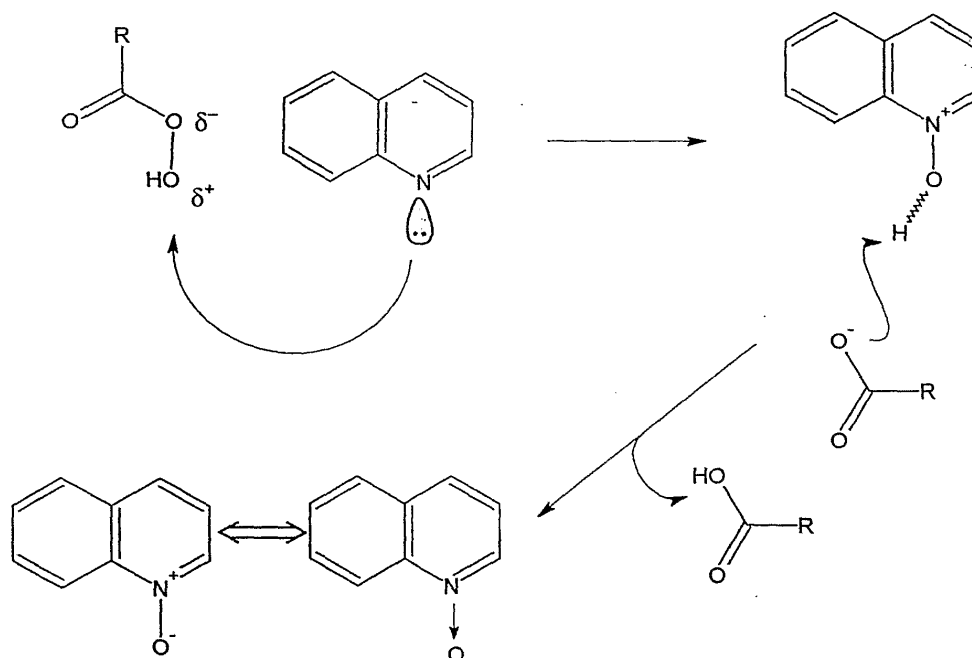


FIG. 3

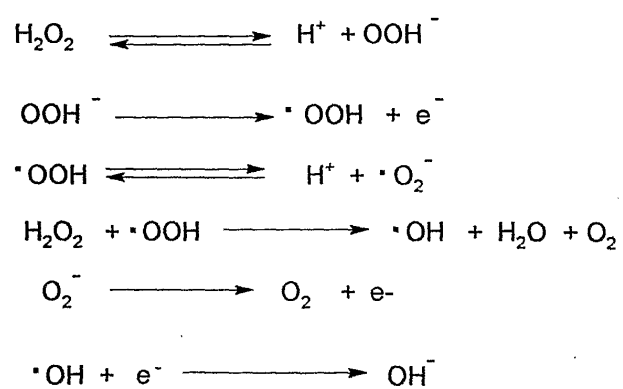


FIG. 4

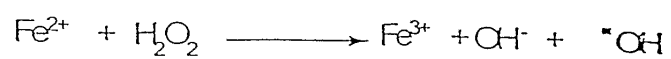


FIG. 5

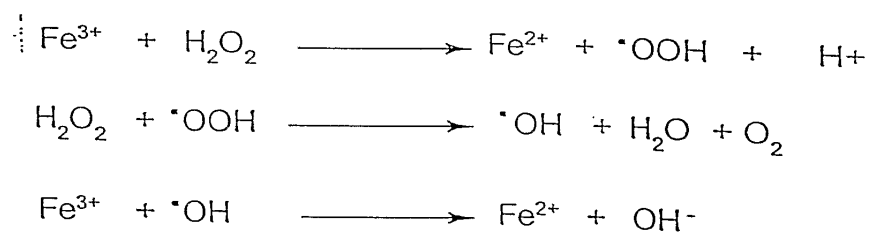


FIG. 6

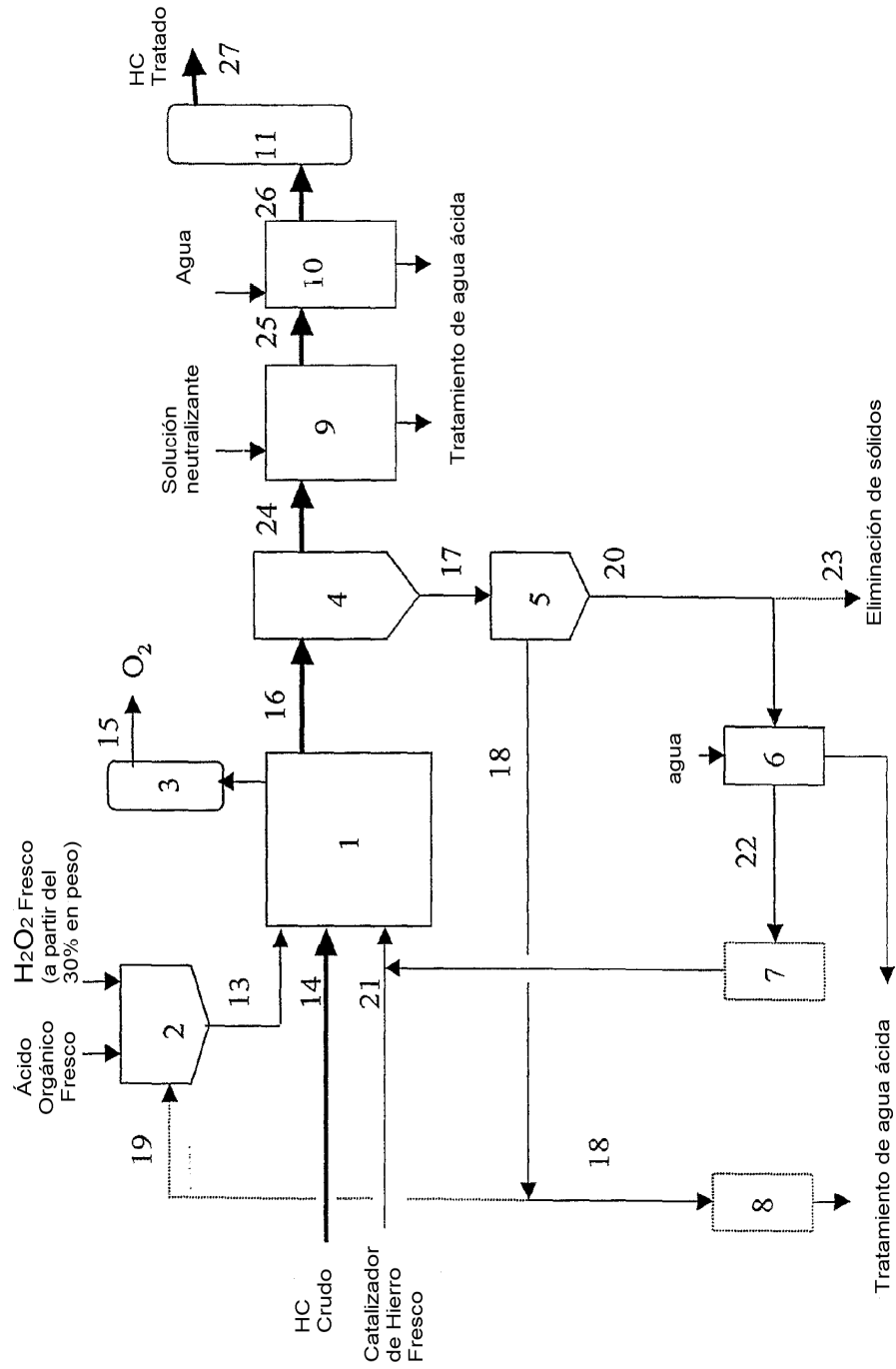


FIG.7

ESTADO DE LA TÉCNICA (US nº 09/855,947)

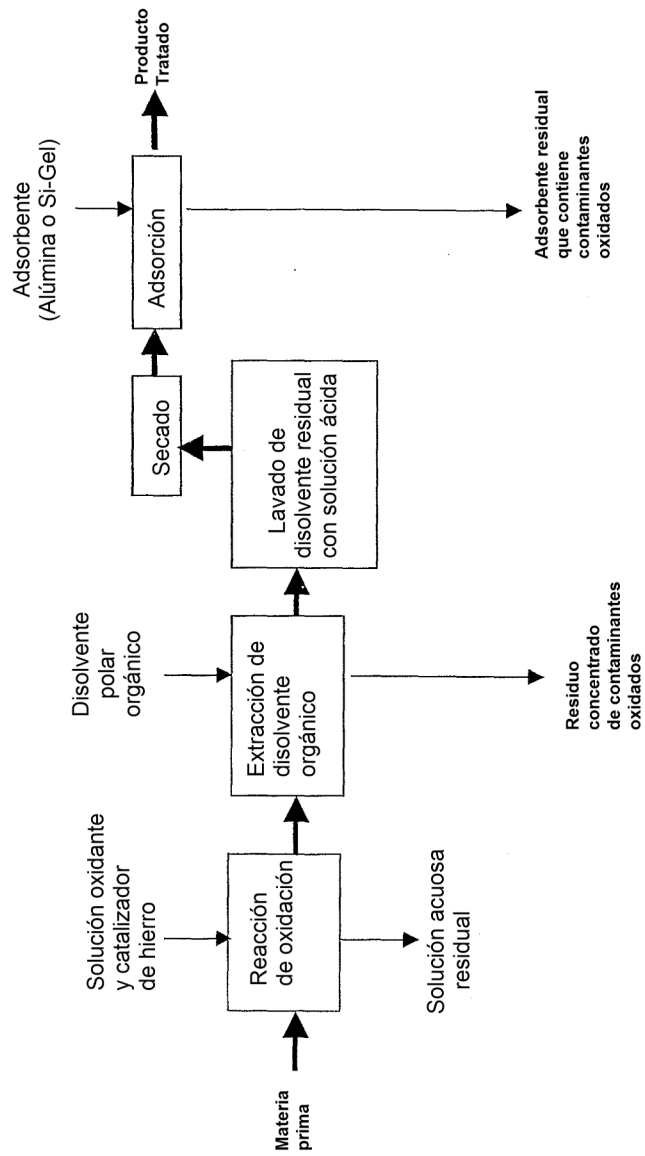


FIG. 8

INVENCIÓN

