

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 143**

51 Int. Cl.:

B01D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2013 PCT/US2013/049629**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011574**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2013 E 13745215 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2872235**

54 Título: **Contactador y aparato de separación y procedimiento para su uso**

30 Prioridad:

11.07.2012 US 201213546634

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

19.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCGEHEE, JAMES, F. y
ZHANG, TIEJUN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 647 143 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

Contactor y aparato de separación y procedimiento para su uso

5 Antecedentes de la invención

En la mayoría de procedimientos de tratamiento de hidrocarburos a menudo es necesario en algún momento del procedimiento poner en contacto y a continuación separar dos o más líquidos entre sí basándose en las diferencias de densidad. Un enfoque es usar la tecnología de contactor FIBER FILM® de la empresa Merichem en combinación con un recipiente de sedimentación horizontal. Estos separadores/contactores de tipo película de fibra se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 3.758.404; 3.977.829 y 3.992.156.

El diseño básico de un contactor/separador de tipo película de fibra comprende una pluralidad de fibras colgantes en vertical contenidas total o parcialmente dentro de una envoltura vertical que está configurada para mantener los líquidos dentro de la envoltura y en contacto con las fibras colgantes a medida que los líquidos fluyen hacia abajo en paralelo al eje de las fibras y la envoltura. Una vez que los líquidos salen de la envoltura entran en una sección de separación, normalmente un sedimentador horizontal, en el que la gravedad separa las fases, formando los líquidos de menor densidad una capa superior y los líquidos de mayor densidad una capa inferior. Entonces es posible retirar selectivamente cada capa de la sección de separación del aparato.

El documento US 4.335.001 da a conocer un procedimiento y un aparato para la separación de una emulsión de al menos una fase dispersada emulsionada en al menos una fase continua de diferente densidad. Por tanto, la emulsión se hace pasar al interior de un recipiente y axialmente a través de un lecho de coalescencia fijo para la coalescencia de la fase dispersada, y continúa fluyendo por una guía que puede humedecerse por la fase dispersada que puede estar compuesta por fibras.

El documento US 4.282.097 enseña un elemento coalescedor permeable, de material textil y tubular (tubo coalescedor) que está acoplado entre una entrada de agua oleosa y la salida de residuos con medios de fijación adecuados. El elemento coalescedor, tubular es una capa única, flexible de preferiblemente material textil oleofílico y puede estar tejido o no a partir de fibras naturales o sintéticas. En funcionamiento, la mezcla de entrada de aceite, agua y material particulado sólido se alimenta desde un tanque de conservación u otra fuente a través de la línea de entrada a la entrada de agua oleosa a un caudal predeterminado bajo presión. La mezcla de residuos de entrada fluye hacia abajo (la dirección de flujo se indica con flechas) al interior del tubo coalescedor flexible, permeable que permite que el agua pase fácilmente hacia fuera desde el interior del tubo al interior de la cámara de amortiguación. Una válvula de descarga se mantiene en la posición cerrada de modo que la mezcla de agua residual de entrada no puede salir del tubo coalescedor a través de la salida de residuos. Por tanto, el agua pasa radialmente hacia fuera desde dentro del tubo al interior de la cámara de amortiguación mientras que el material particulado, cuyas dimensiones son mayores que los poros del material textil, se retiene en el interior del tubo.

La eficacia de separación es una función de la tensión interfacial de los líquidos que van a separarse; sin embargo, el tiempo de residencia y el área de superficie del dispositivo de separación también son variables importantes. Una tensión interfacial (TIF) baja de los líquidos en la mezcla provoca la formación de emulsiones y dispersiones elevadas, que se manifiestan en la ausencia de una interfaz lítica entre fases clara, bien definida. Se entenderá que el término "dispersión" significa una mezcla líquida de dos fases que se encuentra en el proceso de separación por el periodo de tiempo de segundos a minutos en el recipiente, a diferencia de las gotas individuales de una fase a otra fase. Simplemente podría tolerarse una mala separación, sin embargo, entonces sería necesario forzar el efluente a través de un dispositivo de separación mecánica separado, tal como un lecho compacto, centrífuga, separador de líquido centrífugo, hidrociclón o similar. Estas soluciones tienen los inconvenientes de un elevado gasto de capital y aporte de energía adicional. Además de los intentos mecánicos para solucionar el problema, a veces se usa la adición de productos químicos en un intento por hacer que las fases líquidas se separen (de una manera similar al uso de antiespumantes para volver a disolver mezclas de gas-líquido). Esto incurre en gastos adicionales y normalmente no es muy eficaz porque con la baja tensión interfacial del sistema la adición de productos químicos tensoactivos puede empeorar el problema.

Este problema de dispersión se produce en los procedimientos de tratamiento de hidrocarburos, por ejemplo, la desulfuración de queroseno usando una disolución de catalizador acuosa a través de una reacción de oxidación. En tales procedimientos se crean dos fases líquidas que pueden ser muy difíciles de separar aguas abajo debido a la baja tensión interfacial de las dos fases líquidas. Cuando se usa un contactor/separador de tipo película de fibra la mezcla de dos fases no se desplaza exclusivamente por la cola de las fibras, sino que tiende a extenderse como una mezcla de líquido dispersada suelta. La mezcla permanece unida y tiene el aspecto visual de la espuma, formando una denominada "banda de dispersión". Si se detiene el flujo de cualquiera de los líquidos, finalmente la banda de dispersión puede colapsar con el tiempo. Aunque los flujos líquidos no se detengan, la dispersión puede colapsar por sí misma, a una velocidad que depende del sistema de recipiente y las propiedades de los líquidos, especialmente su tensión interfacial. Sin embargo, si la velocidad de producción de esta dispersión es mayor que la velocidad de colapso, la banda de dispersión aumentará su volumen, acumulándose en el recipiente. Entonces, esto llevará a un arrastre considerable del líquido pesado al producto superior ligero. Aunque la técnica ha usado

coalescedores para un servicio de líquido/líquido, habitualmente están diseñados para manejar sólo pequeñas cantidades de un líquido dispersado. Un ejemplo es un filtro de bujía hecho de un medio hidrófobo o hidrófilo adecuado, o ambos, que fuerza a la mezcla de dos fases a adherirse a una superficie o la otra y formar gotas más grandes, que entonces pueden separarse fácilmente por gravedad. Tales dispositivos sufren desafortunadamente del inconveniente de que añaden una caída de presión adicional y costes de bombeo al proceso global. Adicionalmente, cantidades mayores o cargas de tales dispersiones pueden superar fácilmente estos coalescedores conocidos.

Otro problema de esta acumulación de mezcla de líquido dispersado es la falta de una interfaz clara entre las fases líquidas en la sección inferior del recipiente de separación. Esto puede llevar a una dificultad a la hora de detectar la interfaz con la instrumentación tradicional tal como sondas de capacitancia, instrumentos de radar de onda guiada, interruptores de nivel de fluido y similares. La falta de una detección de nivel robusta hace que el control del nivel de interfaz de líquido sea muy difícil. Además, esta falta de una interfaz definida podría dar como resultado la caída del nivel de líquido puro verdadero hasta el punto en el que las bombas cavitan, o cuando el líquido ligero se introduce en la succión de bomba, llevando a problemas de funcionamiento graves. El problema de la formación de una dispersión de dos fases es particularmente grave cuando la tensión interfacial (TIF) es menor de 0,01 N/m (10 dinas/cm) medida con los procedimientos convencionales usando un tensiómetro interfacial.

Hasta la presente invención, la solución para volver a disolver una dispersión de dos fases de este tipo era usar un recipiente horizontal muy grande para separar o colapsar la dispersión por un tiempo de residencia relativamente largo. El área de superficie horizontal grande en el recipiente permite que la dispersión forme una banda de dispersión relativamente delgada o "capa fragmentada", que tiene un tiempo de residencia suficiente para colapsar. Este tipo de recipientes horizontales grandes, por ejemplo como se ilustran en Frank, T. C. *et. al.* "Liquid-liquid dispersion fundamentals", Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8ª edición, 2008 capítulo 15 pág. 98, tienen unos gastos de capital elevados y requieren una superficie de colocación grande que ocupa un bien valioso. La presente invención soluciona estos problemas usando una zona de coalescencia mejorada que contiene las fibras colgantes y permite que una parte de los líquidos salga de un dispositivo de separación en el que entra en contacto con una superficie de coalescencia en una trayectoria no paralela con respecto al eje vertical de las fibras colgantes.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un aparato mejorado según la reivindicación 1 y a un procedimiento para separar al menos dos líquidos inmiscibles en fases separadas, usando el aparato reivindicado. El aparato comprende un recipiente que tiene un volumen interior que contiene una envoltura colocada dentro del volumen interior. Preferiblemente, el recipiente es un recipiente vertical, lo que significa que el recipiente tiene generalmente el mismo diámetro en la parte superior que en la parte inferior en la que se retira el líquido más denso. Dicho de otro modo, no existe una transición brusca de una sección circular superior orientada verticalmente a una sección horizontal inferior. Evidentemente, en situaciones en las que es necesario actualizar un aparato existente según la invención, el recipiente tendría probablemente una sección vertical que contendría la envoltura que se conecta a una sección horizontal mayor para proporcionar el área de superficie y el tiempo de residencia necesarios para ayudar en la separación de los líquidos inmiscibles.

En la parte superior de la envoltura, que puede extenderse por encima y por fuera del recipiente, hay una entrada en comunicación de fluido con el interior de la envoltura, preferiblemente conectada a un distribuidor de líquido ubicado dentro de la sección más superior de la envoltura. Dentro de la envoltura cuelgan uno o varios haces de fibras o cintas largas que definen un eje vertical que están configuradas para entrar en contacto con una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles que comprenden un líquido de mayor densidad y un líquido de menor densidad. En la parte inferior de la envoltura hay un dispositivo de separación que define una zona de coalescencia mejorada (ECZ, *enhanced coalescing zone*) configurada para permitir que una parte de la mezcla de líquidos fluya radialmente fuera de la ECZ y que entre en contacto con una superficie de coalescencia asociada con el dispositivo de separación.

La parte más superior o superior de la envoltura puede extenderse por encima de la parte superior del recipiente y define una zona de contacto superior. La parte de zona de contacto superior de la envoltura puede estar contenida dentro de otra estructura que se extiende hacia arriba en la parte superior del recipiente. La sección de la envoltura que está dentro del interior del recipiente y que está colocada por encima de la ECZ define una zona de contacto inferior. El dispositivo de separación puede ser una extensión de la sección inferior de la envoltura y define la ECZ. Las fibras colgantes están colocadas en vertical dentro de la envoltura y dentro del dispositivo de separación con respecto al nivel del suelo que define un eje vertical que es el mismo que el eje del recipiente. Las fibras dentro de la envoltura de la zona de contacto inferior pueden ser un haz independiente separado o una extensión del haz de fibras que está contenido dentro de la zona de contacto superior colocada por encima de la zona de contacto inferior en la parte superior del recipiente. De manera similar, las fibras dentro de la ECZ y contenidas dentro del dispositivo de separación pueden ser un haz independiente separado o una extensión del haz de fibras que está contenido dentro de la zona de contacto inferior colocada por encima de la ECZ. Preferiblemente, las fibras comprenden cintas o filamentos delgados largos fabricados de materiales seleccionados de un grupo que consiste en, pero no se limita a, fibras de metal, fibras de vidrio, fibras de polímeros, fibras de grafito y fibras de carbono que cumplen con dos criterios: (1) el material de fibra debe estar humedecido preferiblemente por la mezcla de al menos dos líquidos

inmiscibles; y (2) las fibras deben ser de un material que no contamine el procedimiento o se destruya con el mismo, tal como por corrosión.

Dentro de las zonas de contacto superior e inferior de la envoltura la mezcla de líquidos alimentada al aparato está contenida dentro de la envoltura y entra en contacto con las fibras a medida que los líquidos fluyen hacia abajo en paralelo al eje vertical. Las paredes de la envoltura en las zonas de contacto superior e inferior son macizas (es decir, no contienen aberturas) y pueden adoptar la forma de una estructura de tipo tubo o de tipo conducto que puede ser redonda, ovalada, cuadrada, rectangular o tener cualquier forma que garantice el contacto de las fibras colgantes con la mezcla de líquidos. La forma de sección transversal real de la envoltura no es importante para la invención y la envoltura de la zona de contacto inferior puede tener o no los mismos diámetros o formas que la envoltura de la zona de contacto superior. Como las dos zonas de contacto de la envoltura no tienen ninguna abertura en la pared, la mezcla de líquidos tiene que fluir hacia abajo, en paralelo al eje vertical. En conjunto, las zonas de contacto funcionan para contener la mezcla de líquidos dentro de la envoltura de modo que la mezcla de líquidos se fuerza a continuar fluyendo en una dirección descendente en paralelo al eje vertical mientras está en contacto con el haz de fibras colgantes, para conseguir el tratamiento deseado.

Se permite que la mezcla de líquidos fluya hacia abajo a través de las dos zonas de contacto para entrar en la zona de coalescencia mejorada (ECZ) que incluye el dispositivo de separación. En la ECZ, una parte de la mezcla de líquidos sale del dispositivo de separación siguiendo una trayectoria de flujo radial que no es paralela al eje vertical definido por las fibras colgantes. A medida que la parte de la mezcla de líquidos sale del dispositivo de separación, una parte de uno de los líquidos inmiscibles experimenta coalescencia para formar un líquido con coalescencia. Dependiendo de las propiedades del líquido con coalescencia, se forman gotas, pequeñas corrientes o vapores que caen hacia abajo en la parte externa del dispositivo de separación y en paralelo al eje vertical. El líquido con coalescencia, si originalmente era una parte del líquido de mayor densidad, fluirá hacia abajo y sedimentará en la capa de fase inferior en la parte inferior del interior del recipiente. Esta capa de fase inferior se ubica por debajo del extremo abierto del dispositivo de separación y por debajo de la ECZ. El líquido menos denso en la mezcla de líquidos que sale del dispositivo de separación forma la capa de fase superior dentro del interior del recipiente que define una zona de sedimentación por gravedad que ocupa el volumen interior entre la pared externa de la envoltura y la pared interna del recipiente. Dentro de la zona de sedimentación por gravedad los líquidos experimentan una separación adicional en la que el líquido de mayor densidad se separa del líquido de menor densidad mediante la formación de una capa inferior que comprende el líquido de mayor densidad y la formación de una capa superior que comprende el líquido de menor densidad, definiéndose una interfaz de líquido como una ubicación en la que se unen las dos capas. Según la invención, la interfaz de líquido se ubica en un punto por debajo de la ECZ.

La zona de sedimentación por gravedad incluye el espacio anular entre la pared externa de la envoltura y la pared interna del recipiente. Esta zona está diseñada para permitir un tiempo de residencia suficiente para proporcionar una eficacia y tiempo de separación adicional. Una primera salida se ubica en o cerca de la parte superior del recipiente y está configurada para extraer o retirar el líquido de menor densidad que ha sedimentado en la zona de sedimentación por gravedad. En algunos diseños de procedimiento es deseable incluir un dispositivo de coalescencia secundario colocado dentro de una parte superior del interior del recipiente justo por debajo de la primera salida. Una segunda salida se proporciona en o cerca de la parte inferior del interior del recipiente para permitir la retirada del líquido más denso y pesado en la capa de fase inferior.

El dispositivo de separación puede ser una estructura separada conectada a la envoltura o una extensión de la envoltura siempre que permita que la mezcla de líquidos salga radialmente a través de una o varias aberturas y a través de un extremo abierto en paralelo al eje vertical en oposición a la trayectoria de flujo radial que no es paralela al eje vertical. El extremo abierto del dispositivo de separación evita los problemas de caída de presión asociados con los intentos de la técnica anterior por eliminar o reducir las dispersiones provocadas por los sistemas de baja tensión interfacial. Un dispositivo de separación preferido comprende un segmento vertical conectado a la parte inferior de la envoltura en el extremo de la zona de contacto inferior y que tiene una o varias aberturas u orificios laterales que permiten un flujo no paralelo de una parte de la mezcla de líquidos. El dispositivo de separación puede ser una extensión perforada de la envoltura en la parte inferior de la zona de contacto inferior, preferiblemente en forma de anillo o alternativamente, puede ser un tamiz metálico u otra estructura de soporte a modo de jaula. Además, el dispositivo de separación tiene asociada con el mismo una superficie de coalescencia configurada para entrar en contacto con la parte de la mezcla de líquidos que sale radialmente del dispositivo de separación siguiendo una trayectoria de flujo que es aproximadamente perpendicular o se encuentra a aproximadamente un ángulo recto con respecto al eje vertical.

La superficie de coalescencia se selecciona del grupo que consiste en una rejilla metálica, pared de metal poroso, esponja de célula abierta, tamiz metálico tejido, malla de alambre tricotada, material fibroso de metal tejido o no tejido, resinas poliméricas o combinaciones de metal y resinas poliméricas, múltiples filamentos tejidos conjuntamente, relleno, filtros de fibra, y combinaciones de capa de medios una sobre otra. Los materiales utilizados para fabricar la superficie de coalescencia incluyen aceros inoxidables, aceros dúplex, aleaciones, plásticos, fluoropolímeros, componentes fibrosos (poliolefina, poliésteres, fibras de vidrio, y materiales similares), y mezclas de los mismos. La superficie de coalescencia está configurada lo más ventajosamente para interactuar con uno de los líquidos en la mezcla y para formar gotas pequeñas. Entonces, estas gotas aumentan su tamaño hasta formar gotas

más grandes de la fase más pesada que entonces pueden sedimentar fácilmente desde el líquido más ligero por gravedad. La fracción vacía volumétrica de la superficie de coalescencia deberá ser menor del 98% y lo más preferiblemente menor del o igual al 96%.

5 Las superficies de coalescencia de malla de alambre pueden comprender una combinación de alambres y fibras para crear un área de superficie máxima para la coalescencia de las gotas. En muchos casos el alambre y la fibra son de un material de construcción diferente, siendo uno hidrófilo (por ejemplo metal) y el otro hidrófobo (por ejemplo, poliolefina o fluoropolímero) lo que mejora la separación. Hay un efecto de coalescencia aumentado en el punto de unión entre ambos materiales. Por tanto, el uso de materiales de metal y poliméricos aumentará la eficacia de coalescencia significativamente. La superficie de coalescencia de la invención puede adoptar la forma de un enrollamiento físico alrededor de, o colocado adyacente a, ranuras, orificios, perforaciones u otras aberturas en el dispositivo de separación. Esta superficie de coalescencia enrollada se mantiene en su sitio mediante bandas, amarres, pinzas u otros fijadores unidos a la superficie externa del dispositivo de separación siempre que la mezcla de líquidos saliente se fuerce a entrar en contacto con la superficie de coalescencia.

15 Según la invención, la superficie de coalescencia puede estar incorporada en un anillo o aro que forma parte de la longitud vertical del dispositivo de separación y define la zona de coalescencia mejorada (ECZ). En el aro o la pared interior del anillo hay una pluralidad de orificios que permiten que la mezcla de líquidos pase al interior del anillo donde la mezcla entra en contacto con la superficie de coalescencia que está colocada o introducida en el anillo. El aro o la pared exterior del anillo tiene de manera similar una pluralidad de orificios, ranuras, perforaciones, aberturas de tamiz o rejilla u otras aberturas de este tipo para permitir que la mezcla pase al exterior del dispositivo de separación. El tipo de aberturas usado en la pared externa puede ser o no el mismo que el usado en la pared interna. Independientemente de si la superficie de coalescencia está ubicada en un anillo o enrollada alrededor de una estructura perforada en el dispositivo de separación, la fracción vacía volumétrica de la superficie de coalescencia está preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente el 90% hasta aproximadamente el 99%, más preferiblemente desde aproximadamente el 95% hasta el 98%. La superficie de coalescencia ocupará preferiblemente un volumen suficiente para eliminar la dispersión y formar un líquido con coalescencia como gotas o una corriente de líquido continua. La cantidad de superficie de coalescencia puede variarse para aumentar o disminuir el tiempo de residencia o mantenimiento necesario para formar el líquido con coalescencia. Un material de coalescencia preferido es un material de tipo tejido conjuntamente compuesto por acero inoxidable 316 y filamentos de fibra de politetrafluoroetileno (teflón), con un tamaño de fibra muy fino y que tiene una densidad instalada de aproximadamente 240,3 hasta aproximadamente 480,6 kg/m³ (15 a 30 lb/ft³).

35 El aparato de la invención encuentra utilidad en la separación de al menos dos líquidos inmiscibles, tales como, pero sin limitarse a, una mezcla de agua, o una disolución acuosa, e hidrocarburos. En otro aspecto, la invención puede usarse en un procedimiento mejorado de tratamiento hidrocarburos líquidos que combina lo mejor de un procedimiento de endulzamiento convencional con lo mejor de los procedimientos de extracción más complicados. El procedimiento convierte (al contrario que la extracción) mercaptanos que incluyen mercaptanos de mayor peso molecular (C₄ y superior) en aceites de disulfuro (DSO) usando una disolución de tratamiento acuosa y una reacción de oxidación. Finalmente, los líquidos en el procedimiento de endulzamiento se someten a una etapa de separación. La invención puede usarse en el tratamiento de cualquier hidrocarburo, incluyendo petróleo crudo, GLP, queroseno, nafta u otros combustibles, en los que la tensión interfacial entre la materia prima de hidrocarburos y la disolución de tratamiento es menor de 0,01 N/m (10 dinas/cm) y más particularmente menor de 0,005 N/m (5 dinas/cm) y en los que las fases tienden a permanecer como una dispersión que no puede volver a disolverse inmediatamente y se acumula en el recipiente. La invención consigue tiempos de residencia de separación muchas veces más cortos que en los sedimentadores por gravedad convencionales.

50 Como se usa en el presente documento, el aceite de disulfuro o DSO pretende incluir una mezcla de posibles disulfuros, que incluyen disulfuro de dimetilo, disulfuro de dietilo, disulfuro de metilo y etilo y disulfuros superiores. De manera similar, el término mercaptano pretende incluir cualquiera de una clase de compuestos organosulfurados que son similares al alcohol y fenol, pero que contienen un átomo de azufre en lugar del átomo de oxígeno. Los compuestos que contienen -SH como grupo principal unido directamente al carbono se denominan 'tioles'. El procedimiento y aparato de separación descritos anteriormente encuentran utilidad en un procedimiento que comprende un método para tratar un hidrocarburo que contiene mercaptanos combinándose los hidrocarburos líquidos que contienen mercaptanos con un gas que contiene oxígeno para formar una corriente de alimentación. Esta alimentación se pone en contacto con una disolución de tratamiento acuosa que comprende agua, hidróxido de metales alcalinos, un catalizador de metal quelado polivalente, y al menos un alcohol, preferiblemente con puntos de ebullición atmosférica de 65°C a 225°C. La oxidación se produce en una zona de contactor que comprende fibras colgantes en vertical contenidas dentro de una envoltura, usándose el catalizador y el oxígeno para convertir los mercaptanos a través de una reacción de oxidación en aceites de disulfuro. La etapa de puesta en contacto se produce principalmente en la región más superior del haz de fibras verticales colgantes contenidas dentro de la envoltura y que define la zona de contacto superior. La puesta en contacto adicional y el inicio de la separación de los líquidos se produce dentro de la parte inferior de la envoltura que define la zona de contacto inferior. La reacción de oxidación y el contacto íntimo que se produce en las zonas de contacto forma una mezcla de producto de uno o varios líquidos inmiscibles que se dirige mediante la envoltura a la zona de coalescencia mejorada (ECZ). Finalmente la mezcla se desplaza hacia abajo y a través de la EZC saliendo del dispositivo de separación y entrando

en la zona de sedimentación por gravedad. Se separa una corriente de hidrocarburos mejorada que contiene los aceites de disulfuro de la mezcla que forma una capa superior que puede retirarse del procedimiento a través de una primera salida. La disolución de tratamiento acuosa forma una capa inferior y también se retira de la zona de separación secundaria a través de una segunda salida. Esta disolución puede hacerse recircular para tratar hidrocarburos ácidos adicionales, cuando sea necesario, después de haberse suministrado un catalizador de reposición y/u otros componentes de la disolución de tratamiento.

En otra forma de realización, la invención puede usarse en un método de dos fases para tratar un hidrocarburo que contiene mercaptanos en el que al menos una de las fases, que están colocadas en serie, usa el aparato de contactor/separador de la invención como se describió anteriormente. En este procedimiento de dos fases se mezcla un hidrocarburo líquido con aire para formar una primera alimentación, a continuación se pone en contacto la primera alimentación en un contactor/separador de primera fase con una disolución de tratamiento acuosa que comprende agua, hidróxido de metales alcalinos, un catalizador de metal polivalente quelado, y al menos un alcohol, que preferiblemente tiene puntos de ebullición atmosférica de 65°C a 225°C. La presencia del oxígeno del aire y el catalizador oxidan la mayor parte de los mercaptanos en la primera alimentación para obtener aceites de disulfuro para formar una primera mezcla. A continuación se permite que esta mezcla formada en la zona de contacto fluya hacia abajo en la envoltura al interior de la zona de coalescencia mejorada. Después de salir por las aberturas laterales y el extremo abierto del dispositivo de separación en la ECZ, se separa una capa superior de una corriente de hidrocarburos mejorada que contiene los aceites de disulfuro de la capa inferior acuosa y sale del recipiente a través del espacio anular entre la pared externa de la envoltura y la pared interna del recipiente, es decir, la zona de sedimentación por gravedad. A continuación se mezcla la corriente de hidrocarburos mejorada separada con aire adicional para formar una segunda alimentación. Esta segunda alimentación se pone en contacto adicionalmente en un segundo contactor/separador de tipo película de fibra con una segunda corriente de la disolución de tratamiento acuosa para oxidar cualquier mercaptano restante para obtener aceites de disulfuro para formar una segunda mezcla. Este contactor/separador de tipo película de fibra de segunda fase puede tener la misma zona de contacto, zona de coalescencia mejorada y zona de sedimentación por gravedad que el contactor/separador de primera fase. La segunda mezcla de líquidos se separa finalmente en una fase líquida de baja densidad en una capa superior y una fase líquida de alta densidad en una capa inferior. Se retira del procedimiento una segunda corriente de hidrocarburos mejorada que contiene los aceites de disulfuro como corriente de producto superior. Pueden repetirse etapas similares para las fases tercera y cuarta, en caso necesario.

La puesta en contacto de la mezcla de líquidos inmiscibles dentro de las zonas de contacto y la zona de coalescencia mejorada con el/los haz/haces de fibras colgantes hace que las fibras se humedezcan preferiblemente mediante el líquido acuoso para formar una película delgada en la superficie de las fibras, y por consiguiente presenta un área de superficie grande para el contacto con el hidrocarburo sin una dispersión sustancial de la fase acuosa en el hidrocarburo. La transferencia rápida de masa líquido-líquido es posible tanto por el área de superficie grande como por la funcionalidad de la disolución acuosa, que a su vez permite que los mercaptanos se transfieran desde el hidrocarburo para entrar en contacto con la película delgada de la disolución de tratamiento acuosa. Como se mencionó anteriormente, pueden adoptarse dos o más fases de puesta en contacto con una disolución de tratamiento acuosa para conseguir una mayor extensión de eficacia de tratamiento.

La composición del catalizador usada en el proceso de oxidación es preferiblemente una disolución de catalizador de metal polivalente quelado líquido. Los catalizadores polivalentes incluyen, pero no se limitan a, ftalocianinas metálicas, seleccionándose el catión metálico del grupo que consiste en manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), etc. La concentración de catalizador es desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 10.000 ppm, preferiblemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 4000 ppm. El catalizador particular seleccionado puede estar incluido durante la preparación de la disolución de tratamiento y/o añadirse posteriormente a la disolución en el lugar de su uso.

La disolución de tratamiento acuosa del proceso de oxidación también incluye uno o varios alcoholes que tienen puntos de ebullición atmosférica de desde 65°C hasta 225°C. Estos alcoholes incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-butanol, ciclohexanol, fenol, cresoles, xilenoles, hidroquinona, resorcinol, catecol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, y otros alquifenoles. Cuando se mezclan con uno o varios hidróxidos de metales alcalinos, se forman sales de metales alcalinos del alcohol, preferiblemente en una concentración de desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 40% en peso, lo más preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 35% en peso. Un tipo de alcohol preferido es un alcohol aromático, que son compuestos representados por la fórmula general de arilo-OH. El arilo puede ser fenilo, tiofenilo, indolilo, tolilo, xililo y similares. Los alcoholes aromáticos preferidos incluyen fenol, cresoles, xilenoles, metilfenoles, etilfenoles, trimetilfenoles, naftoles, alquilnaftoles, tiofenoles, alquiltiofenoles, y compuestos fenólicos similares. Los alcoholes no aromáticos pueden ser alcoholes primarios, secundarios o terciarios, incluyendo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, ciclohexanol, 2-metil-1-propanol y 2-metil-2-butanol. También puede usarse una mezcla de diferentes alcoholes. Los alcoholes preferidos tienen un punto de ebullición atmosférica de desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 215°C. Las sales de metales alcalinos preferidas de alcohol incluyen, pero no se limitan a, ciclohexóxido de potasio, isopropóxido de potasio, glicóxido de propileno dipotásico, cresilatos de potasio así como sus homólogos de sodio, y mezclas de los mismos.

En la formulación de disolución de tratamiento más preferida, se incluyen uno o varios ácidos carboxílicos. Estos ácidos incluyen, pero no se limitan a, ácidos grasos, ácidos nafténicos, aminoácidos, cetoácidos, ácidos alfa hidróxidos, ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos. Estos ácidos también reaccionan con los hidróxidos de metales alcalinos para producir sus sales de metales alcalinos en concentraciones de desde aproximadamente el 0 hasta aproximadamente el 40% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 25% en peso. En general, los ácidos carboxílicos pueden incluir ácidos alcanóicos y ácidos nafténicos, estando representados los ácidos alcanóicos por R-COOH, donde R es un hidrógeno o un grupo alquilo que varía entre CH₃- (es decir, ácido acético) y CH₃(CH₂)₁₈- (es decir, ácido araquídico). Los ácidos nafténicos son una mezcla de múltiples ácidos carboxílicos de ciclopentilo y ciclohexilo teniendo preferiblemente sus fracciones principales una estructura principal de carbono de 9 a 20 carbonos. También puede usarse una mezcla de múltiples compuestos de ácidos carboxílicos como parte de la disolución de tratamiento.

La disolución de tratamiento acuosa puede contener un hidróxido de metales alcalinos seleccionado de hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de rubidio (RbOH) e hidróxido de cesio (CsOH). Puede usarse más de un hidróxido de metales alcalinos. El hidróxido de metales alcalinos está presente a una concentración que es más que suficiente para garantizar que todos los alcoholes y ácidos carboxílicos forman sus correspondientes sales de metales alcalinos. Se prefieren hidróxido de sodio y especialmente hidróxido de potasio.

En este procedimiento es posible tratar cualquier número de alimentaciones de hidrocarburos con un punto de ebullición de hasta aproximadamente 350°C usando esta disolución de tratamiento acuosa, incluyendo, pero sin limitarse a, petróleo crudo, queroseno, combustible para aviones, gasóleo, nafta ligera y pesada. Otras materias primas pueden incluir hidrocarburos de destilación directa o hidrocarburos craqueados o selectivamente hidrotratados, GLP, nafta, crudo, condensados de crudo, y materiales similares. Aún otra materia prima posible que puede usarse en el procedimiento de la invención incluiría petróleo crudo, que oscila entre petróleo crudo en bruto (es decir, petróleo de cabeza de pozo, sin tratar y directamente de la tierra) y crudos parcial o totalmente tratados que se han desalado, deshidratado, estabilizado o desodorizado y mezclas de los mismos. Estos denominados crudos "listos para la tubería" o petróleos crudos "listos para la refinería" al final del transporte por tubería pueden usarse en este procedimiento como alimentación de hidrocarburos líquidos. Con el procedimiento de la invención, se convierten los mercaptanos en petróleos crudos que tienen en un 95% en peso puntos de ebullición equivalente atmosférica de hasta 600°C en aceites de disulfuro, antes del fraccionamiento.

Aún otro aspecto de la invención implica actualizar los contactores/separadores de tipo película de fibra existentes para añadir una zona de coalescencia. En particular, esta invención incluye un procedimiento para actualizar un aparato de separación existente diseñado para separar una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles en fases separadas, comprendiendo el aparato de separación antes de la actualización una pluralidad de fibras colgantes que definen un eje vertical que están contenidas en una envoltura que sólo permite que la mezcla de líquidos fluya hacia abajo a lo largo de las fibras colgantes en paralelo al eje vertical. El procedimiento de actualización de la invención comprende añadir una zona de coalescencia mejorada (ECZ) con un dispositivo de separación a la envoltura existente, permitiendo la ECZ que una parte de la mezcla de líquidos salga del dispositivo de separación en una trayectoria de flujo que no es paralela al eje vertical. Dicho de otro modo, la mezcla fluye radialmente hacia fuera con respecto al eje vertical y sale del dispositivo de separación. Preferiblemente, además de instalar el dispositivo de separación, se extiende la envoltura existente para establecer una zona de contacto inferior con un volumen suficiente de la zona de sedimentación entre la envoltura y el recipiente. Un procedimiento de actualización típico implicaría extender la envoltura para rodear las fibras colgantes en vertical que cuelgan libremente para aumentar el volumen de la zona de contacto inferior. Entonces se añade un dispositivo de separación a la parte inferior de la zona de contacto inferior, preferiblemente como una extensión de anillo. El anillo comprende unas paredes interna y externa, teniendo cada una, una o varias aberturas para permitir que el flujo radial de una parte de la mezcla de líquidos entre en contacto con una superficie de coalescencia colocada con las paredes. El flujo radial de la mezcla sale del dispositivo de separación con una trayectoria de flujo no paralela con respecto al eje vertical.

Un procedimiento preferido para fabricar el dispositivo de separación que contiene la superficie de coalescencia, tal como el anillo descrito anteriormente, es empezar con una lámina de acero enrollada y fabricar una parte superior que no está perforada ni rodeada por medios de coalescencia. Se trata esencialmente de una sección recta que está configurada para contener el haz de fibras que se extienden a través del extremo abierto de la zona de contacto superior y define la zona de contacto inferior, si el procedimiento lo requiere. La longitud de esta zona de contacto inferior se realiza de tal manera que con las condiciones operativas normales en la zona de sedimentación por gravedad (es decir, el espacio entre la pared externa de la envoltura y la pared interna del recipiente), hay un tiempo de residencia de líquido de flujo ascendente al menos igual de grande que el tiempo de colapso estático de la dispersión, preferiblemente mayor de aproximadamente 4 minutos. El tiempo de colapso estático se define como el tiempo necesario para que la banda de dispersión disminuya a cero tras cesar el flujo de líquidos ligeros y pesados a través del haz de fibras. De este modo, si se produce cualquier nuevo arrastre de líquido pesado que sale del exterior de la zona de coalescencia mejorada al interior de la zona de sedimentación por gravedad, tendrá tiempo suficiente para caer a la parte inferior del recipiente. El dispositivo de separación que comprende una o varias aberturas puede estar taladrado, perforado, ranurado o ventilado de otro modo en al menos un 50% de área abierta

5 y preferiblemente estará lo más abierto posible para tener todavía integridad mecánica. Por tanto, cualquier estructura de alambres o varillas será suficiente y evitará la necesidad de taladrar, cortar o perforar las aberturas. La superficie de coalescencia puede instalarse de cualquier manera adecuada mediante enrollamiento en capas, plisado, formación de bloques u otros medios para tener una densidad uniforme y no dejar orificios ni huecos. La capa de coalescencia puede instalarse en el interior o el exterior de la estructura de soporte.

A partir de la descripción detallada de la forma de realización preferida contenida a continuación resultarán evidentes éstas y otras formas de realización de la invención.

10 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra esquemáticamente un diagrama de flujo de proceso para un procedimiento y aparato de la técnica anterior para realizar un proceso de oxidación seguido por la separación de dos líquidos inmiscibles;

15 la figura 2 ilustra esquemáticamente un diagrama de flujo de proceso para una posible forma de realización de la invención que incluye un proceso de oxidación seguido por la separación de dos líquidos inmiscibles; y

la figura 3 ilustra esquemáticamente una sección transversal de una parte de la zona de coalescencia que usa un anillo que contiene una superficie de coalescencia.

20 Descripción detallada de formas de realización preferidas

25 Resulta útil una comparación de la presente invención con un aparato y procedimiento conocidos en la técnica para entender las mejoras de esta invención. Para este fin, la figura 1 ilustra un procedimiento y un aparato de la técnica anterior para su uso en un proceso que usa la oxidación catalítica de reactivos que da como resultado la formación de una mezcla que comprende al menos dos líquidos inmiscibles. Los reactivos se alimentan al proceso y se introducen en el recipiente vertical 1 a través de la línea de proceso de entrada 2 en el que los reactivos entran en contacto con la parte más superior de una pluralidad o haz de fibras colgantes 5 que definen un eje vertical 7. En particular, el recipiente vertical 1 no tiene una sección horizontal grande ubicada por debajo de las fibras colgantes. 30 Preferiblemente los reactivos pasan a través de un distribuidor de líquido (no mostrado) que está colocado en la parte superior del haz de fibras. Las fibras colgantes 5 están contenidas dentro de una envoltura 6 que fuerza a la mezcla de líquidos a fluir en paralelo al eje vertical y a entrar en contacto con las fibras colgantes. La reacción de oxidación tiene lugar principalmente dentro de la parte más superior de la envoltura 6 definida como la zona de contacto superior. La reacción y el contacto adicionales continúan en la zona de contacto inferior a medida que la mezcla de líquidos inmiscibles sigue fluyendo por la envoltura en contacto con las fibras colgantes en vertical. 35

A medida que la mezcla de líquidos se mueve hacia abajo dentro de la envoltura, se completa la reacción de oxidación y las fibras empiezan a facilitar la separación de los líquidos en distintas fases. Esto se produce principalmente en la zona de contacto inferior. Sin embargo, tal como se mencionó, en los procesos en los que la tensión interfacial de los líquidos es baja (es decir, por debajo de aproximadamente 10 dinas/cm), hay una tendencia a que se produzca una dispersión que lleva a una interfaz de fases mal definida entre los líquidos. Esto se ilustra en la figura 1 como el amontonamiento de la dispersión 10. A medida que la dispersión sale por el extremo abierto 30 de la envoltura 6, empieza a acumularse en el espacio/volumen interior 41 del recipiente 1 y en particular puede crecer o aumentar para ocupar el espacio anular entre la pared externa de la envoltura 6 y la pared interna del recipiente vertical 1. Este espacio interior del recipiente se conoce como zona de sedimentación por gravedad. El líquido más denso intenta sedimentar en la capa 8 y el líquido menos denso fluye hacia arriba a la capa 9. La interfaz 11 entre las dos capas no está bien definida y normalmente lleva a un control malo de nivel. El líquido en la capa 9 fluye hacia arriba y se retira a través de una primera salida o línea de proceso 3 y el líquido más denso en la capa 8 fluye hacia abajo y se retira a través de una segunda salida o línea de proceso 4. Si se permite que la dispersión siga amontonándose finalmente pasará a la línea 3 y contaminará el líquido menos denso. 45 Alternativamente, si el nivel de interfaz se controla de modo que sea muy bajo, existe una alta probabilidad de que no haya suficiente líquido denso en la capa inferior 8 y esto provocará la cavitación de la bomba 31. Adicionalmente, a medida que cae el nivel de interfaz, aumenta en gran medida la posibilidad de que el líquido más ligero contamine el líquido pesado retirado a través de la línea de proceso 4. En algunos casos, puede añadirse un dispositivo de coalescencia 40 opcional al interior del recipiente por debajo de la primera salida 3 en un intento por evitar el arrastre del líquido más denso. 50 55

Esta invención trata directamente la situación en la que la mezcla de líquidos en el procedimiento se caracteriza por tener una baja tensión interfacial (TIF). Específicamente, la invención elimina el amontonamiento o la acumulación excesiva de la dispersión que da como resultado una banda de dispersión siempre creciente y finalmente, el arrastre del líquido más pesado. La figura 2 ilustra una forma de realización posible de la invención en la que se añade un dispositivo de separación 13 a la parte inferior de la zona de contacto inferior de la envoltura 6. Los números de referencia similares tienen el mismo significado que el descrito anteriormente. El dispositivo de separación 13 define una zona de coalescencia mejorada (ECZ) y tiene un extremo abierto 32. En la forma de realización particular mostrada en la figura 2, el dispositivo de separación 13 comprende un anillo 42, que se convierte en una extensión de la envoltura 6 y proporciona aberturas laterales para permitir que el flujo radial de la mezcla de líquidos salga del 60 65

dispositivo de separación en una trayectoria de flujo que no es paralela al eje 7. En la figura 3 se muestra una sección transversal de este anillo 42 que muestra el haz de fibras colgantes 5 que están contenidas dentro de la pared interna 22 que forma un volumen interior 23.

5 Tanto la pared interna 22 como la pared externa 21 del anillo 42 contienen una o varias aberturas 14. Dentro del anillo se ubica la superficie de coalescencia 20. La superficie de coalescencia preferida tiene una fracción vacía volumétrica en el intervalo de desde aproximadamente el 90% hasta aproximadamente el 99%, más preferiblemente desde aproximadamente el 95% hasta el 98%. Un material de coalescencia preferido es un material de tipo tejido conjuntamente compuesto por acero inoxidable 316 y filamentos de fibra de politetrafluoroetileno (teflón), con un tamaño de fibra muy fino y que tiene una densidad instalada de aproximadamente 240,3 hasta aproximadamente 480,6 kg/m³ (15 hasta aproximadamente 30 lb/ft³). La cantidad de material de coalescencia añadida al anillo, o en los casos de una configuración enrollada, es suficiente de modo que hay un tiempo de residencia o mantenimiento suficiente de los líquidos en el material para hacer que el líquido experimente coalescencia. La pluralidad de aberturas 14 permiten que una parte de la mezcla de líquidos fluya a través del anillo en una trayectoria de flujo radial que no es paralela al eje vertical 7. Preferiblemente, las una o varias aberturas 14 representan al menos un 50% del área abierta en las paredes del anillo. Estas aberturas pueden ser ranuras, orificios, agujeros o perforaciones de cualquier forma o dimensión.

20 A medida que la mezcla pasa a través del anillo 13, entra en contacto con la superficie de coalescencia 20 con lo que cualquier dispersión en la mezcla colapsa para formar gotas 15 (véase la figura 2). Estas gotas 15 siguen creciendo hasta que o bien caen a través del material de coalescencia o bien vuelven a entrar en el haz de fibras o salen a través de las aberturas 14 en la pared externa 21. Dicho de otro modo, la formación y el crecimiento de las gotas 15 es la coalescencia de uno de los líquidos en la mezcla, normalmente el líquido más denso. Cuando las gotas son del líquido más denso, crecen y caen, descendiendo para formar parte del líquido en la capa 8. Como poco o nada de la dispersión sobrevive a la superficie de coalescencia 20, se forma una interfaz de fases distinta 12 entre el líquido de mayor densidad en la capa 8 y la capa de menor densidad 9. Esto elimina el arrastre del líquido de mayor densidad en la línea superior 3 y permite un control preciso del nivel de interfaz 12, que evita una cavitación de bomba y la contaminación del líquido más ligero en la línea de proceso 4. Puede añadirse un dispositivo de coalescencia secundario opcional 40 al interior del recipiente por debajo de la primera salida 3 para proporcionar una protección adicional frente al arrastre del líquido más denso.

35 Tal como se mencionó, el contactor/separador mejorado de la invención puede usarse para tratar una corriente de hidrocarburos líquidos que contiene mercaptanos mediante un proceso de oxidación en el que los hidrocarburos se ponen en contacto con un gas que contiene oxígeno y se mezclan con una disolución de tratamiento acuosa en un contactor para convertir los mercaptanos en aceites de disulfuro, que permanecen en el hidrocarburo. Se separa una corriente de hidrocarburos mejorada (que contiene los aceites de disulfuro) de la disolución de tratamiento acuosa y se retira del proceso. En otra forma de realización, como se da a conocer más detalladamente más abajo, el procedimiento incluye al menos dos fases de puesta en contacto, oxidación y separación.

40 Puede tratarse cualquier hidrocarburo que contenga especies ácidas tales como mercaptanos. Los hidrocarburos representativos incluyen los de destilación directa o craqueados o selectivamente hidrotratados, uno o varios de condensados de gas natural, gas licuado del petróleo (GLP), butanos, butenos, corrientes de gasolina, combustibles para aviones, querosenos, gasóleos, naftas, petróleo crudo y similares. Un hidrocarburo de ejemplo es una nafta craqueada, tal como nafta FCC o nafta de coquizador, con una ebullición en el intervalo de aproximadamente 35°C hasta aproximadamente 230°C. Otro hidrocarburo es queroseno/combustible para aviones, que tiene un intervalo de ebullición típico de aproximadamente 148,9 hasta aproximadamente 287,8°C (300 hasta aproximadamente 550°F). Tales corrientes de hidrocarburos pueden contener normalmente uno o varios compuestos de mercaptanos, tales como metilmercaptano, etilmercaptano, n-propilmercaptano, isopropilmercaptano, n-butilmercaptano, tiofenol y mercaptanos de mayor peso molecular. El compuesto de mercaptano se representa con frecuencia mediante el símbolo RSH, donde R es alquilo normal o ramificado, o arilo. El azufre de mercaptano está presente en los hidrocarburos en una cantidad que oscila entre aproximadamente 20 ppm y aproximadamente 4000 ppm en peso, dependiendo de la corriente de hidrocarburos líquidos a tratar. Los mercaptanos oscilan en su peso molecular hacia arriba desde aproximadamente C₄ o C₅, y pueden estar presentes como cadena recta, ramificados o ambos. Los tipos específicos de mercaptanos que pueden convertirse en material disulfuro mediante el proceso de oxidación de esta invención incluirán metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, butilmercaptano, pentilmercaptano, hexilmercaptano, heptilmercaptano, octilmercaptano, nonilmercaptano, decilmercaptano, undecilmercaptano, dodecilmercaptano, tridecilmercaptano, tetradecilmercaptano, pentadecilmercaptano, hexadecilmercaptano, heptadecilmercaptano, octadecilmercaptano, nonadecilmercaptano, diversos mercaptobenzotiazoles, hidroximercaptanos tales como mercaptoetanol, cisteína, mercaptanos aromáticos tales como tiofenol, isómeros de tiofenol sustituido por metilo, isómeros de tiofenol sustituido por etilo, isómeros de tiofenol sustituido por propilo, etc.

65 Un hidrocarburo que va a tratarse mediante el procedimiento de la presente invención puede ser una nafta craqueada o destilado que se hidrotrata para retirar especies de azufre no deseadas y otros heteroátomos. Un efecto secundario no deseado del hidroprocesamiento es que el sulfuro de hidrógeno formado durante el hidrotratamiento reacciona con olefinas formadas de manera térmica para formar mercaptanos, que se denominan mercaptanos recombinantes o de reversión para distinguirlos de los mercaptanos presentes en la nafta craqueada o

5 el destilado que se conduce al dispositivo de hidrotratamiento. Estos mercaptanos de reversión tienen generalmente un peso molecular que oscila entre aproximadamente 90 y aproximadamente 160 g/mol, y generalmente superan el peso molecular de los mercaptanos formados durante el craqueado o la coquización de petróleo pesado, gasóleo y residuos, puesto que su peso molecular oscila normalmente entre 48 y aproximadamente 76 g/mol. El mayor peso molecular de los mercaptanos de reversión y la naturaleza ramificada de su componente de hidrocarburo hace que sea más difícil retirarlos de la nafta usando la extracción cáustica convencional.

10 El proceso de oxidación usa preferiblemente una disolución de tratamiento acuosa que contiene al menos un alcohol y un hidróxido de metales alcalinos puede tratar una nafta hidrotratada con una ebullición en el intervalo de aproximadamente 55°C hasta aproximadamente 180°C y que contiene azufre de mercaptano de reversión en una cantidad que oscila entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 ppm en peso, basándose en el peso de la nafta hidrotratada. De manera similar, este procedimiento puede tratar un hidrocarburo hidrotratado selectivamente, es decir, uno con una desulfuración de más del 80% en peso (más preferiblemente el 90% en peso y aún más preferiblemente el 95% en peso) comparado con la alimentación del dispositivo de hidrotratamiento pero con más del 30% (más preferiblemente el 50% y aún más preferiblemente el 60%) de las olefinas retenidas basándose en la cantidad de olefina en la alimentación del dispositivo de hidrotratamiento.

20 Aunque algunas variaciones del procedimiento pueden utilizar una disolución de tratamiento de dos fases en ausencia de oxígeno, se prefiere un procedimiento que use una disolución de tratamiento acuosa junto con un gas que contiene oxígeno añadido que hace que se oxiden los mercaptanos en la alimentación de hidrocarburos para obtener aceites de disulfuro, que permanecen en la fase de hidrocarburos. La disolución de tratamiento puede prepararse añadiendo un catalizador de ftalocianina metálica a una disolución acuosa de hidróxido de metales alcalinos y al menos un alcohol. Otra disolución de tratamiento preferida contiene además al menos un ácido carboxílico, tal como ácido nafténico o etilhexanoico.

25 El aparato de la invención tal como se muestra en la figura 2 puede usarse para realizar el procedimiento de convertir los compuestos de azufre hallados en una corriente de hidrocarburos. Preferiblemente, se usa un procedimiento de dos fases en el que dos de los recipientes ilustrados en la figura 2 están conectados en serie. El haz de fibras colgantes en vertical en el recipiente 1 proporcionan un área de superficie grande para permitir que los reactivos entren en contacto con y que finalmente separen los líquidos inmiscibles resultantes formados. Las fibras comprenden normalmente una masa de filamentos delgados colgantes o cintas de metal u otros materiales de construcción que permiten la transferencia y separación de masas de una manera no dispersiva. Aunque la temperatura y presión de puesta en contacto/separación pueden oscilar entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 150°C y entre 0 bar y aproximadamente 34,5 bar (0 psig y aproximadamente 500 psig), preferiblemente la puesta en contacto se produce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 100°C y una presión en el intervalo de aproximadamente 0 bar hasta aproximadamente 20,7 bar (0 psig hasta aproximadamente 300 psig). Cuando la alimentación de hidrocarburos tiene un punto de ebullición atmosférica bajo, pueden ser deseables presiones mayores durante la puesta en contacto para garantizar que la puesta en contacto con el hidrocarburo se produce en la fase líquida.

40 Durante la etapa de puesta en contacto se oxidan los mercaptanos mediante la disolución de tratamiento, catalizador y oxígeno para obtener aceites de disulfuro que finalmente permanecen en la fase de hidrocarburos. Una vez que la mezcla de líquidos se separa la fase más ligera se pone en contacto de nuevo con el oxígeno y la disolución de tratamiento en un segundo recipiente con un diseño básicamente igual que el primero. Según sea necesario puede añadirse catalizador y/o disolución de tratamiento nueva de reposición al procedimiento para conseguir el nivel de oxidación deseado.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato para poner en contacto y separar al menos dos líquidos inmiscibles en fases separadas, que comprende, en combinación,
- 5 a) un recipiente (1) que tiene un espacio interior (41);
- b) una envoltura (6) colocada en vertical dentro del espacio interior (41), teniendo la envoltura (6) unas partes superior e inferior y una pared externa (21) que encierra una trayectoria de flujo de fluido descendente;
- 10 c) una pluralidad de fibras colgantes en vertical (5) que definen un eje vertical (7) y que están contenidas en la trayectoria de flujo de fluido descendente, estando configuradas las fibras (5) para permitir que una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles entre en contacto con las fibras colgantes (5) y fluya en una dirección descendente en paralelo al eje vertical (7);
- 15 d) un dispositivo de separación (13) conectado a la parte inferior de la envoltura (6) y que define una zona de coalescencia mejorada, teniendo el dispositivo de separación (13) una o varias aberturas (14) que están configuradas para permitir que una parte de la mezcla de líquidos salga del dispositivo de separación (13) siguiendo una trayectoria de flujo que no es paralela al eje vertical (7);
- 20 e) una zona de sedimentación por gravedad ubicada en el espacio interior (41) del recipiente (1) pero que no incluye la trayectoria de flujo de fluido descendente, estando configurada la zona de sedimentación por gravedad para permitir la formación de una capa inferior (8) que comprende el líquido de mayor densidad y la formación de una capa superior (9) que comprende el líquido de menor densidad;
- 25 f) una superficie de coalescencia (20) comprendida en el dispositivo de separación (13) que está colocada en o adyacente a las una o varias aberturas (14), estando enrollada o insertada la superficie de coalescencia (20) alrededor o dentro de una estructura de soporte que tiene una o varias aberturas (14), o comprendiendo el dispositivo de separación (13) un anillo (42) que tiene unas paredes interna y externa (22, 21), teniendo cada una, una o varias aberturas (14) y estando colocada la superficie de coalescencia (20) entre las paredes interna y externa (22, 21) de manera adyacente a las una o varias aberturas (14).
- 30
2. El aparato según la reivindicación 1, en el que la superficie de coalescencia (20) se selecciona del grupo que consiste en una rejilla metálica, pared de metal poroso, esponja de célula abierta, tamiz metálico tejido, malla de alambre tricotada, material fibroso de metal tejido o no tejido, resinas poliméricas o combinaciones de metal y polímero, y preferiblemente la superficie de coalescencia (20) tiene una densidad instalada de desde aproximadamente 240,3 hasta aproximadamente 480,6 kg/m³ (15 hasta aproximadamente 30 lb/ft³), o en el que la superficie de coalescencia (20) tiene una fracción vacía volumétrica de desde aproximadamente el 90% hasta aproximadamente el 99%.
- 35
3. El aparato según la reivindicación 1, en el que la pared externa de la envoltura (6) no contiene aberturas y una parte de la envoltura (6) se extiende por fuera del recipiente (1).
- 40
4. El aparato según la reivindicación 1, en el que las una o varias aberturas (14) representan al menos un 50% del área abierta de la estructura de soporte del dispositivo de separación (13).
- 45
5. El aparato según la reivindicación 1, en el que las una o varias aberturas (14) representan al menos un 50% del área abierta en las paredes (21, 22) del anillo (42).
- 50
6. El aparato según la reivindicación 1, en el que el recipiente (1) tiene una segunda superficie de coalescencia (20) colocada por debajo de una primera salida (3) configurada para permitir la retirada del líquido de menor densidad del recipiente (1).
- 55
7. Un procedimiento para separar al menos dos líquidos inmiscibles en fases separadas, que comprende en un aparato según la reivindicación 1, en combinación,
- 60 a) alimentar una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles que comprenden un líquido de mayor densidad y un líquido de menor densidad a un haz de fibras colgantes (5) contenidas dentro de una envoltura (6), en el que las fibras colgantes (5) definen un eje vertical (7) y la mezcla de líquidos entra en contacto con las fibras (5) y fluye hacia abajo en paralelo al eje vertical (7);
- b) contener la mezcla de líquidos dentro de la envoltura (6) de modo que la mezcla de líquidos siga fluyendo hacia abajo en paralelo al eje vertical (7) de las fibras colgantes (5);
- 65 c) permitir que la mezcla de líquidos entre en un dispositivo de separación (13) conectado a la parte inferior de la envoltura (6) que define una zona de coalescencia mejorada, en el que una parte de la mezcla de líquidos salen de

la zona de coalescencia mejorada a través de una o varias aberturas (14) en el dispositivo de separación (13) siguiendo una trayectoria de flujo que no es paralela al eje vertical (7);

5 en el que la parte de la mezcla según sale de la zona de coalescencia mejorada entra en contacto con una superficie de coalescencia (20) colocada en o adyacente a las una o varias aberturas (14) en el dispositivo de separación (13), y

10 en el que la superficie de coalescencia (20) está enrollada alrededor o insertada dentro de una estructura de soporte que tiene una o varias aberturas (14), o

15 en el que la parte de la mezcla que sale de la zona de coalescencia mejorada fluye radialmente a través de un anillo (42) que tiene unas paredes interna y externa (22, 21), teniendo cada una, una o varias aberturas (14) y estando colocada la superficie de coalescencia (20) entre las paredes interna y externa (22, 21) adyacente a las una o varias aberturas (14) que contienen la superficie de coalescencia (20);

20 d) someter a coalescencia a una parte de uno de los líquidos inmiscibles a medida que sale del dispositivo de separación (13) para formar un líquido con coalescencia; y

25 e) separar el líquido de mayor densidad del líquido de menor densidad dentro de una zona de sedimentación por gravedad permitiendo la formación de una capa inferior (8) que comprende el líquido de mayor densidad y la formación de una capa superior (9) que comprende el líquido de menor densidad, definiéndose una interfaz de líquido (11, 12) como una ubicación en la que se unen las dos capas (8, 9) y ubicándose en un punto por debajo de la zona de coalescencia mejorada, en el que el líquido con coalescencia fluye hacia abajo para formar parte de la capa inferior (8).

30 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el líquido de mayor densidad comprende una disolución acuosa.

35 9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el líquido de menor densidad comprende un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.

10. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el líquido de mayor densidad comprende una disolución acuosa y el líquido de menor densidad comprende un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.

35 11. El procedimiento según la reivindicación 7, que comprende además retirar de manera continua una parte del líquido de menor densidad de la capa superior (9) y retirar de manera continua una parte del líquido de mayor densidad de la capa inferior (8).

40 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que al menos una parte del líquido de mayor densidad extraída de la capa inferior (8) se hace recircular al haz de fibras (5).

13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el líquido de menor densidad extraído de la capa superior (9) se procesa en un aparato de tratamiento de segunda fase tras las etapas a) - e).

45 14. Un procedimiento de actualización de un aparato según la reivindicación 1 diseñado para separar una mezcla de al menos dos líquidos inmiscibles en fases separadas, en el que el aparato antes de la actualización comprende una pluralidad de fibras colgantes (5) que definen un eje vertical (7) que están contenidas en una envoltura (6) que está configurada para permitir sólo que la mezcla de líquidos fluya hacia abajo a lo largo de las fibras colgantes (5) en paralelo al eje vertical (7), en el que la actualización comprende añadir un dispositivo de separación (13) a la parte inferior de la envoltura (6) para formar una zona de coalescencia mejorada que permite que una parte de la mezcla de líquidos salga del dispositivo de separación (13) a través de una o varias aberturas (14) siguiendo una trayectoria de flujo que no es paralela al eje vertical (7), en el que el dispositivo de separación (13) comprende una superficie de coalescencia (20) que está colocada en o adyacente a las una o varias aberturas (14) y la superficie de coalescencia (20) está enrollada alrededor o insertada dentro de una estructura de soporte que tiene una o varias aberturas (14), o en el que el dispositivo de separación (13) comprende un anillo (42) que tiene unas paredes interna y externa, teniendo cada una, una o varias aberturas (14) y estando colocada la superficie de coalescencia (20) entre las paredes interna y externa (22, 21) adyacente a las una o varias aberturas (14).

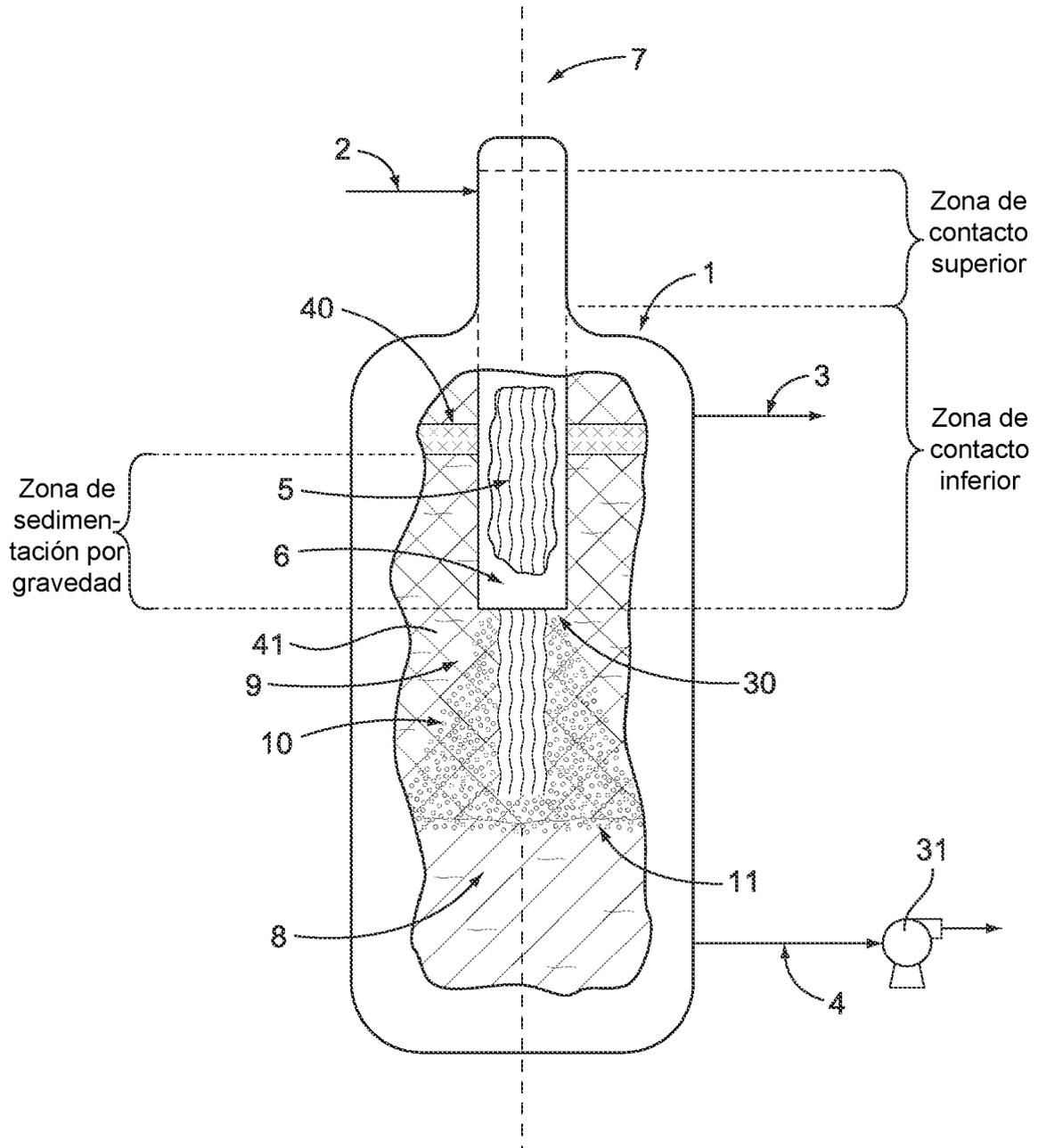


FIG. 1
(Técnica anterior)

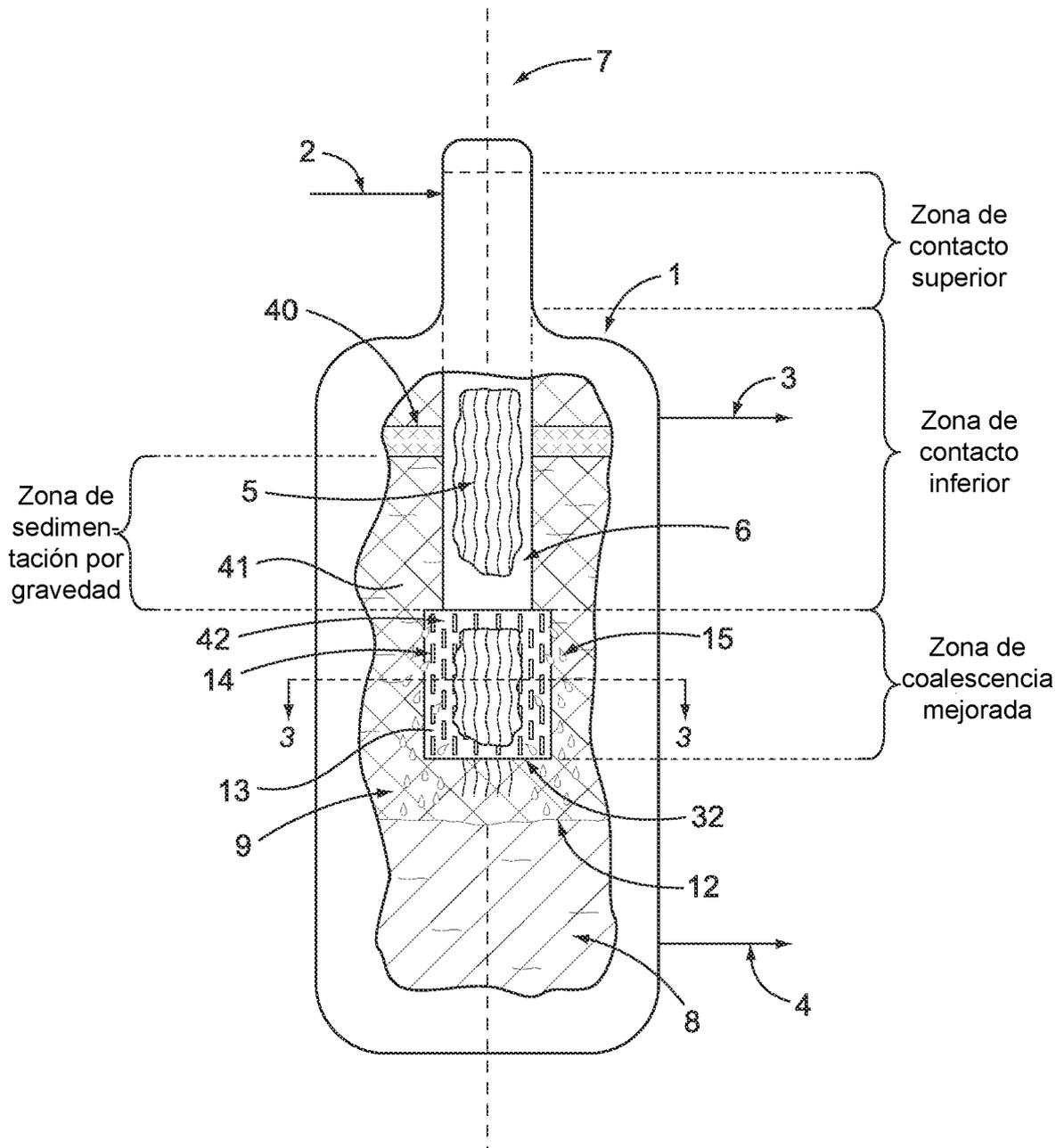


FIG. 2

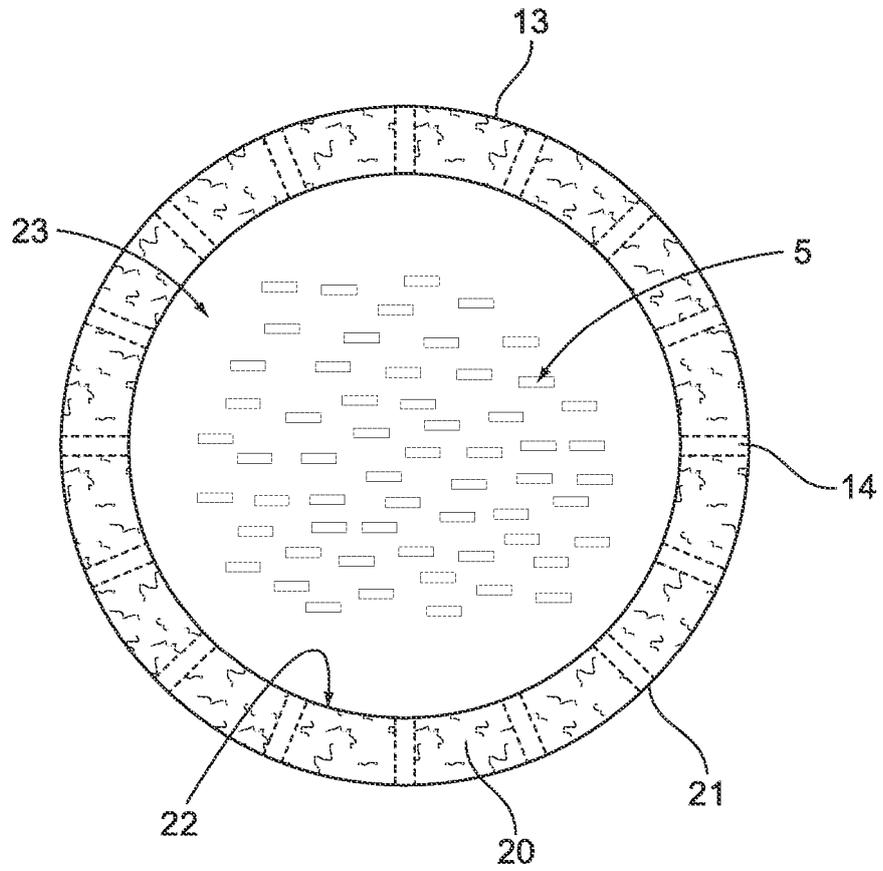


FIG. 3