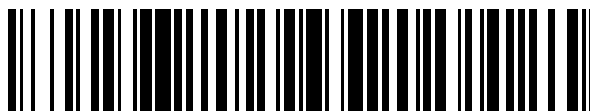


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 952**

51 Int. Cl.:

C10G 29/04 (2006.01)

C10G 31/09 (2006.01)

C10G 53/02 (2006.01)

C25C 1/02 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

C10G 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2013 PCT/US2013/023850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13116340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2013 E 13744384 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2809748**

54 Título: **Proceso para desulfurar materias primas de petróleo**

30 Prioridad:

03.02.2012 US 201261594846 P

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

23.01.2018

73 Titular/es:

**FIELD UPGRADING LIMITED (100.0%)
Suite 201, 1100 1st Street SE
Calgary, AB T2G 1B1, CA**

72 Inventor/es:

**GORDON, JOHN HOWARD y
ALVARE, JAVIER**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 650 952 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 desulfurar materias primas de petróleo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para retirar nitrógeno, azufre y metales pesados de petróleo de esquisto, bitumen o petróleo pesado que tienen azufre, nitrógeno y metales. Más particularmente, la invención se refiere a un método para regenerar metales alcalinos y azufre de sulfuros y polisulfuros que se obtienen de petróleo de esquisto, bitumen o petróleo pesado que tienen azufre, nitrógeno y metales.

Antecedentes

15 La solicitud de patente estadounidense número 12/916,984 se ha publicado como la publicación de solicitud de patente estadounidense No. 2011/0100874. Se presume que el lector está familiarizado con la divulgación de esta solicitud publicada. Esta solicitud publicada se denominará aquí como la "solicitud '874".

20 La patente Estadounidense no. 8,088,270 se refiere a un "proceso para recuperar metales alcalinos y azufre de sulfuro de metales alcalinos y polisulfuros". Se presume que el lector está familiarizado con la divulgación de esta patente publicada. Esta patente publicada se denominará aquí como la "patente '270".

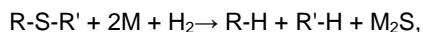
25 La demanda por energía e hidrocarburos de la que esa energía se deriva está aumentando continuamente. Las materias primas de hidrocarburos utilizadas para proporcionar esta energía, sin embargo, pueden tener dificultad en retirar metales y azufre que impiden su utilización. El azufre puede provocar polución del aire, y pueden envenenar catalizadores diseñados para retirar hidrocarburos y óxido de nitrógeno del escape de vehículos a motor. Del mismo modo, otros metales (pesados) contenidos en el flujo de hidrocarburos pueden envenenar los catalizadores utilizados normalmente para la eliminación de azufre.

30 Existen extensas reservas de petróleo de esquistos en los Estados Unidos que tendrían una función cada vez mayor en satisfacer las necesidades de energía de los Estados Unidos. Se encuentran reservas por más de 1 billón de barriles en un área relativamente pequeña conocida como la formación Green River ubicada en Colorado, Utah y Wyoming. Cuando el precio del petróleo crudo aumenta, estos recursos de petróleo de esquisto se hacen más atractivos. Sin embargo, se tienen que resolver los problemas técnicos que rodean este petróleo de esquisto restante. Por ejemplo, este petróleo de esquisto tiene una cantidad relativamente alta de nitrógeno contenido allí (además de altos niveles de azufre y metales pesados). El petróleo de esquisto es característicamente alto en nitrógeno, azufre, y metales pesados que hacen difícil el posterior hidrotreamiento. De acuerdo con America's Strategic Unconventional Fuels, Vol. III--Resource and Technology Profiles, p. 111-25, el nitrógeno se encuentra normalmente en aproximadamente 2% y azufre 1% en la mayoría de muestras de petróleo de esquisto (también se presentan metales pesados). Los metales pesados contenidos en petróleo de esquisto poseen un gran problema para los optimizadores que tratan de mejorar este petróleo esquisto para uso comercial. Por ejemplo, normalmente se elimina azufre y nitrógeno del petróleo de esquisto a través de hidrotreamiento a presiones y temperaturas elevadas utilizando catalizadores tales como Co--Mo/Al₂O₃ o Ni--Mo/Al₂O₃. Sin embargo, dichos catalizadores se desactivan (envenenan) mediante la presencia de metales pesados ya que los metales pesados funcionan para enmascarar el catalizador.

45 Otro ejemplo de una fuente de combustible de hidrocarburos en el que la eliminación de azufre posee un problema es en el bitumen que existe en grandes cantidades en Alberta, Canadá y petróleos pesados tal como en Venezuela. Con el fin de retirar suficiente azufre del bitumen para que sea útil como recurso energético, se debe introducir exceso de hidrógeno bajo condiciones extremas, lo que crea un proceso ineficiente y económicamente indeseable.

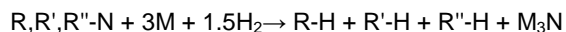
50 Durante los últimos siete años, se ha reconocido que el sodio es efectivo para el tratamiento de destilados de petróleo con alto contenido en azufre, petróleo crudo, petróleo pesado, bitumen, y petróleo de esquisto. El sodio es capaz de reaccionar con el petróleo y sus contaminantes para reducir dramáticamente el contenido de azufre, nitrógeno y metales a través de la formación de compuestos de sulfuro de sodio (sulfuro, polisulfuro e hidrosulfuro). Ejemplos de los procesos se pueden ver en las patentes estadounidenses números 3,785,965; 3,787,315; 3,788,978; 4,076,613; 5,695,632; 5,935,421; y 6,210,564. Este proceso se describe adicionalmente en la solicitud '874.

60 Cuando el petróleo de esquisto, petróleo pesado o bitumen u otra materia prima de petróleo se hace reaccionar con metales alcalinos, esta reacción ocurre en general entre 150-450°C. Esta reacción también se realiza a una presión que está en cualquier parte entre la presión atmosférica y 2000 psi. Por ejemplo 2 moles de metal alcalino y 1 mol de hidrógeno (H₂) se pueden necesitar por mol de azufre de acuerdo con la siguiente reacción inicial:



65

en el que M es un metal alcalino tal como sodio o litio y 3 moles de metal alcalino y 1.5 moles de hidrógeno (H₂) se pueden necesitar por mol de nitrógeno de acuerdo con la siguiente reacción inicial:



Alternativamente, la solicitud '874 describe un método para optimizar una materia prima de petróleo (tal como petróleo pesado, petróleo de esquisto, bitumen, etc.) al combinar la materia prima de petróleo con un metal alcalino y un material de hidrocarburo optimizador. Esta reacción funciona para retirar el azufre, nitrógeno y/o metales pesados contenidos dentro de la materia prima de petróleo.

Cabe observar que los metales pesados contenidos en el petróleo de esquisto también se pueden retirar a través del uso de metales alcalinos tal como sodio. Los metales pesados contenidos en las moléculas organometálicas tal como porfirinas complejas se reducen al estado metálico mediante metal alcalino. Una vez se han reducido los metales pesados, se pueden separar del petróleo porque ya no se unen más químicamente a la estructura orgánica. Adicionalmente, una vez se retiran los metales de la estructura porfirina, los heteroátomos de nitrógeno en la estructura se exponen para desnitrógenación adicional.

Lo siguiente es un resumen de la reacción de petróleo de esquisto, bitumen y otros hidrocarburos de petróleo en el que se hacen reaccionar con metales alcalinos, tal como litio o sodio. El metal alcalino de fase líquida se pone en contacto con moléculas orgánicas que contienen heteroátomos y metales en la presencia de hidrógeno, metano, y también gases tales como nitrógeno (o gases inertes tal como helio, neón, argón, criptón, xenón y radón). La energía de reacción libre con azufre orgánico, nitrógeno orgánico y metales pesados orgánicos es más fuerte con metales alcalinos que con hidrógeno, de tal manera que ocurre más fácilmente la reacción sin saturación completa de los orgánicos con el hidrógeno. (El hidrógeno se utiliza generalmente en la reacción para tapar enlaces rotos anteriormente unidos a heteroátomos y metales, evitar que se formen enlaces dobles carbono-carbono o coquización). Una vez se forman los compuestos de metales alcalinos y se reducen los metales pesados a sus estados metálicos, es necesario separar estos productos de los materiales de hidrocarburos. Una separación gravimétrica, tal como centrifugación o filtración, pueden separar el petróleo optimizado, orgánico, de la fase salina, fase metálica, y los sólidos orgánicos que se forman.

Una vez se ha separado el sulfuro del metal alcalino del petróleo, se retiran substancialmente los metales y el azufre, y se retira el nitrógeno moderadamente. También, se reducen la viscosidad y densidad, mientras que se aumenta la gravedad API. El bitumen o petróleo pesado se considera un petróleo crudo sintético (SCO) y puede ser enviado a través de oleoductos para refinación adicional. Del mismo modo, el petróleo de esquisto se habrá optimizado considerablemente después de dicho procesamiento. La refinación posterior será más fácil en razón a que se han eliminado los metales problemáticos.

Aunque se ha demostrado la efectividad del uso de metales alcalinos tales como sodio en la eliminación de azufre, el proceso no se practica comercialmente, debido a que hasta ahora no se ha propuesto un método práctico y rentable, para regenerar el metal alcalino. Muchos investigadores han propuesto la regeneración de sodio utilizando una celda electrolítica, que utiliza una membrana de beta-alúmina conductora de iones de sodio. La beta-alúmina, sin embargo, es costosa y frágil, y ninguna producción de metal significativa utiliza beta-alúmina como un separador de membrana. Adicionalmente, la celda utiliza un ánodo de azufre, que resulta en alta polarización de la celda provocando exceso de requisitos de energía específicos.

El sodio metálico se produce comercialmente casi exclusivamente en una celda de Downs tal como la celda descrita en la patente estadounidense no. 1,501,756. Dichas celdas electrólizan cloruro de sodio que se disuelve en un electrolito de sal fundida para formar sodio fundido en el cátodo y gas de cloro en el ánodo. Estas celdas funcionan a una temperatura cercana a 600°C, una temperatura compatible con el electrolito utilizado. A diferencia del ánodo de azufre, el ánodo de cloro se utiliza comercialmente tanto con sales fundidas como en la coproducción de sodio y con solución salina como en la coproducción de hidróxido de sodio.

Otra tecnología de celdas que es capaz de producir metal de sodio a una temperatura de menos de 200°C se ha divulgado en Jacobsen et al. en la patente estadounidense número 6,787,019 y Thompson et al. En la patente estadounidense no. 6,368,486. En esas divulgaciones, se utiliza coelectrolitos a baja temperatura con haluros alcalinos para formar un electrolito fundido a baja temperatura.

El documento US2009134040 divulga que los metales alcalinos y el azufre se pueden recuperar de polisulfuros alcalinos en un proceso electrolítico que utiliza una celda electrolítica que tiene una membrana conductora de ion alcalino. Una solución de anolitos incluye un polisulfuro alcalino y un disolvente que disuelve el azufre elemental. La solución de catolito incluye iones de metales alcalinos y un disolvente catolito. Aplicar una corriente eléctrica oxida al azufre en el compartimiento del anololito, provoca que los iones metálicos alcalinos pasen a través de la membrana conductora de iones alcalinos hasta el compartimiento del catolito, y reduce los iones metales alcalinos en el compartimiento del catolito. Se recupera azufre al retirar y enfriar una parte de la solución de anolito para precipitar el azufre de fase sólida. Operar la celda a baja temperatura provoca que el metal alcalino elemental se incruste en el

cátodo. El cátodo se puede retirar para recuperar el metal alcalino en modo discontinuo o configurado como una banda flexible para circular continuamente fuera del compartimento del catolito para retirar el metal alcalino.

5 De acuerdo con lo anterior, las actuales realizaciones se diseñan para proporcionar un proceso eficaz y efectivo en costes para la regeneración de metales alcalinos utilizados en la desulfuración, desnitrógenación, y desmetalización de corrientes de hidrocarburo. Como se describirá aquí, la presente invención es capaz de retirar los contaminantes y separar los productos de materiales indeseados de las reacciones de desulfuración/desnitrógenación/desmetalización, y luego recuperar aquellos materiales para uso posterior.

10 Resumen

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para optimizar una materia prima de petróleo que comprende:

15 i. hacer reaccionar una materia prima de petróleo con una cantidad de un metal alcalino, en el que la reacción produce materiales sólidos y materiales líquidos;

ii. separar los materiales sólidos de los materiales líquidos;

20 iii. tratar con calor los materiales sólidos hasta una temperatura por encima de 400°C en una atmósfera que tiene un bajo contenido en agua y oxígeno y que provoca que el material sólido pierda masa, en el que el material sólido tratado con calor tiene un aumento de relación de carbono a hidrógeno y en el que dicha atmósfera comprende uno más de nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, radón, metano y otros hidrocarburos y mezclas de los mismos;

25 Agregar los materiales sólidos a una solución que comprende un disolvente polar, en el que por lo menos se encuentra algo de sulfuro, sulfuro de hidrógeno o aniones de polisulfuro en los materiales sólidos disueltos en la solución que comprende disolvente polar;

30 agregar la solución que comprende disolvente polar a una celda electrolítica, en el que, durante la operación, la celda electrolítica produce un metal alcalino, polisulfuros, y azufre; en el que la solución que comprende disolvente polar tiene una temperatura de ebullición por encima de 130°C y gravedad específica de menos de 2 g/cc.

35 Las actuales realizaciones se refieren a una técnica de desnitrógenación y desulfuración que es insensible al contenido de metales pesados y al mismo tiempo desmetaliza muy efectivamente. La desmetalización profunda proporciona un enorme beneficio debido a que los procesos de hidrotreamiento adicionales no se afectarán por los metales contenidos originalmente en petróleo de esquisto y arenas de alquitrán.

40 Las actuales realizaciones proporcionan un proceso para retirar nitrógeno, azufre y metales pesados de materias primas de petróleo que tienen azufre, nitrógeno y metal tal como petróleo de esquisto, bitumen, diésel coker o petróleo pesado. Las realizaciones actuales proporcionan adicionalmente un proceso electrolítico para regenerar metales alcalinos a partir de sulfuros, polisulfuros, nitruros y polinitruros de aquellos metales. Las actuales realizaciones proporcionan adicionalmente un proceso electrolítico para retirar azufre de una solución de polisulfuro.

45 Una realización no limita dentro del alcance de la invención incluye un proceso para oxidar electroquímicamente polisulfuros de metales alcalinos. El proceso utiliza una celda electrolítica que tiene una membrana conductora de iones alcalinos configurada para transportar selectivamente iones alcalinos, la membrana que separa un compartimento de anolito se configura con un ánodo y un compartimento de catolito configurado con un cátodo. Se introduce un anolito en el compartimiento de anolito. El anolito incluye una especie de sulfuro de metal alcalino y un disolvente de anolito que disuelve las especies de sulfuro de metal alcalino. Se introduce un catolito en el compartimento de catolito. El catolito puede estar comprendido de metal alcalino fundido o puede incluir iones de metales alcalinos y un solvente de catolito. El disolvente de catolito puede incluir uno de muchos disolventes no acuosos tal como tetraglino, diglino, dimetil carbonato, dimetoxi éter, propilen carbonato, etilen carbonato, dietil carbonato. El catolito también puede incluir una sal de metal alcalino tal como yoduro o cloruro de metal alcalino. Aplicar una corriente eléctrica a la celda electrolítica oxida el azufre en el compartimento del anolito para formar azufre elemental, hacer que los iones de metales alcalinos pasen a través de la membrana conductora de iones alcalinos desde el compartimento de anolito hasta el compartimento de católito, y reduce los iones de metales alcalinos en el compartimento de catolitos para formar metales alcalinos elementales.

60 El azufre tiene mayor gravedad específica que el anolito y se separa fácilmente del anolito por medios gravimétricos, separación centrífuga o se pueden recuperar al retirar una parte de la solución de anolito del compartimento de anolito, refrigerar la solución de anolito retirada para precipitar el azufre de fase sólida de la solución de anolito, separar el azufre precipitado de la solución de anolito. En la realización preferida, la celda se opera a 115°C o más de tal manera que el azufre formado en el ánodo está en la fase líquida. Si el metal alcalino es sodio, entonces el sodio formado en el cátodo también está en fase líquida.

65

Al operar la celda a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino (si, por ejemplo, el metal alcalino es litio), el metal alcalino elemental se incrustará en el cátodo. El cátodo se puede extraer periódicamente del compartimiento de catolito para retirar el metal alcalino. Alternativamente, en una realización dentro del alcance de la invención, el cátodo se puede configurar como una banda flexible que circula continuamente o semi-continuamente desde el interior del compartimiento de catolito hasta el exterior del compartimiento del catolito y la carcasa de celda electrolítica, permitiendo que el metal alcalino sea continuamente retirado o raspado del cátodo.

La presente invención puede proporcionar determinadas ventajas, que incluyen, pero no se limitan a lo siguiente:

Operar una celda electrolítica para procesar un sulfuro o polisulfuro de metal alcalino a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino;

Operar una celda electrolítica continuamente o semi-continuamente para procesar un polisulfuro o sulfuro de metal alcalino a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino;

Eliminar continuamente o semi-continuamente metal alcalino en forma sólida de la celda;

Retirar polisulfuros ricos en metal alcalino y azufre disuelto continuamente o semi-continuamente de la celda electrolítica;

Separar continuamente o semi continuamente azufre de una corriente que contiene una mezcla de disolvente, azufre, y polisulfuros de metal alcalino de tal manera que el disolvente o polisulfuros de metal alcalino se recuperen sustancialmente de tal manera que puedan ser regresados de nuevo a un proceso electrolítico; y

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un proceso general para optimizar una materia prima de petróleo que retira, nitrógeno, azufre, y metales pesados de fuentes de petróleo que tienen azufre, nitrógeno, y metal utilizando un metal alcalino y regenera el metal alcalino;

La figura 2 muestra una sección transversal esquemática de una celda electrolítica que se puede utilizar para regenerar el metal alcalino y el azufre utilizado para reaccionar con fuentes de petróleo que tienen azufre, nitrógeno y metal;

La figura 3 muestra un esquema de un proceso para optimizar el petróleo y regenerar azufre y metal alcalino;

La figura 4 muestra un esquema de un aparato que puede procesar anolitos de celdas electrolítica para extraer azufre;

La figura 5 muestra un esquema de otra realización de un proceso para optimizar el petróleo y regenerar el metal alcalino y azufre; y

La figura 6 muestra un esquema de otra realización de un proceso para optimizar el petróleo y regenerar el azufre y metal alcalino; y

La figura 7 muestra un esquema que bosqueja un proceso para optimizar la materia prima de petróleo que incluye tratamiento posterior del líquido de petróleo.

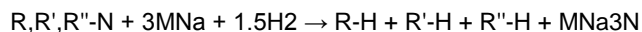
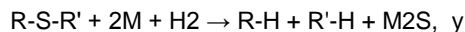
Descripción detallada

Las actuales realizaciones de la presente invención se entenderán mejor mediante referencia a los dibujos, en los que partes similares se designan mediante numerales similares a lo largo de la descripción. Se entenderá fácilmente que los componentes de la presente invención, como se describen en general e ilustran en las figuras aquí, se pueden disponer y diseñar en una amplia variedad de configuraciones diferentes. De esta manera, la siguiente descripción más detallada de las realizaciones de los métodos y celdas de la presente invención, como se representa en las figuras, no pretende limitar el alcance de la invención, como se reivindica, sino que solamente es representativa de las actuales realizaciones de la invención.

El proceso general se muestra esquemáticamente en la figura 1 de una realización no limitante para retirar nitrógeno, azufre, y metales pesados de fuentes de petróleo que tienen azufre, nitrógeno, y metales utilizando un metal alcalino y para regenerar el metal alcalino. En el proceso 100 de la figura 1, una fuente 102 de petróleo, tal como destilado de crudo de petróleo rico en azufre, petróleo crudo, petróleo pesado, bitumen, o petróleo de esquisto, se introducen en un recipiente 104 de reacción. Como se describió anteriormente, esta fuente 102 de petróleo puede tener metales pesados, azufre y/o compuestos que contienen nitrógeno dentro de la materia prima 102 de petróleo. Un metal alcalino (M) 106, tal como sodio o litio, también se introduce en el recipiente 104 de

reacción, junto con una cantidad de gas 108 de hidrógeno u otro gas que puede tapar los radicales formados cuando se rompen los enlaces con los heteroátomos y metales. El metal 106 alcalino y el hidrógeno 108 reaccionan con la fuente 102 de petróleo y sus contaminantes para reducir dramáticamente el contenido de azufre, nitrógeno, y metal a través de la formación de compuestos de sulfuro de sodio (sulfuro, polisulfuro e hidrosulfuro) y compuestos de nitruro de sodio.

El metal alcalino (M) y el hidrógeno reaccionan con el petróleo 102 en aproximadamente 300-400°C y 300-2000 psi de acuerdo con las siguientes reacciones iniciales:



en el que M es un metal alcalino tal como sodio o litio y

en el que R,R',R'' representan partes de moléculas orgánicas o anillos orgánicos.

Los sólidos de la reacción de metal alcalino con materias primas de petróleo se pueden separar en muchas formas que incluyen métodos gravimétricos, centrífugos y filtración. Dicha separación de los sólidos se puede realizar dentro de un separador 114. El producto 111 de petróleo optimizado, que tiene cantidades reducidas de metales pesados, compuestos que contienen azufre y nitrógeno, se pueden obtener del separador 114.

Los sólidos se pueden lavar con una sustancia de petróleo liviana tal como hexano, heptano, tolueno o mezclas de estas sustancias, o condensado de gas natural, otros líquidos de hidrocarburos, para retirar el producto líquido adherido. La sustancia de petróleo liviana se puede eliminar por destilación, por ejemplo, para dejar atrás el producto líquido que se vuelve a agregar al petróleo optimizado. La sustancia liviana de petróleo se puede reutilizar para lavar adicionalmente los sólidos.

Los sólidos separados del petróleo que ha reaccionado con metal alcalino normalmente están en una mezcla de constituyentes orgánicos e inorgánicos. Para facilitar la separación de los orgánicos de los inorgánicos y evitar reacciones adversas y recubrimiento de resistencia de electrodos y membranas, los sólidos se tratan al calentar en ausencia sustancial de oxígeno o agua. Dicho calentamiento puede ocurrir, por ejemplo, bajo la presencia de nitrógeno, o gases de hidrocarburos tales como metano. Dicho calentamiento puede implicar calentar hasta una temperatura por encima de 500°C. Durante este proceso de calentamiento, se forman gases livianos y se pueden recuperar. (Estos gases pueden ser, por ejemplo, metano u otros hidrocarburos). Este proceso de calentamiento se puede denominar como "tratamiento térmico" 109.

Después de este proceso 109 de tratamiento térmico (y posterior enfriamiento), los sulfuros de metal alcalino encontradas en los materiales sólidos se pueden disolver en disolvente tal como formamida, metil formamida, dimetil formamida, acetamida, metil acetamida, dimetil acetamida, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, propileno carbonato, etileno carbonato, dietil carbonato, N-metil pirrolidona, tetraetilenglicol dimetil éter (tetralglimo), acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amoníaco líquido, metilamina o 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidona (DMPU) o combinaciones de los anteriores. Una vez disuelto, cualquier parte no disuelta de sólidos 122 se pueden retirar mediante centrífugos o filtración. Estos sólidos no disueltos pueden ser ricos con metales que originalmente estuvieron en la materia prima de petróleo. Los sulfuros disueltos se pueden cargar en el compartimiento de anolitos de la celda electrolítica.

El material sólido disuelto en el disolvente (que incluye los sulfuros de metales alcalinos, sulfuros de hidrógeno o polisulfuros), como se muestra por las flechas 105, se pueden procesar adicionalmente en una celda 120 electrolítica para retirar y recuperar azufre y retirar y recuperar el metal alcalino. (Un ejemplo de este tipo de celda 120 electrolítica se muestra en la figura 2).

La celda 120 electrolítica recibe una solución del sulfuro o polisulfuro alcalino en un disolvente tal como formamida, metil formamida, dimetil formamida, acetamida, metilacetamida, dimetilacetamida, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, propileno carbonato, etileno carbonato, dietil carbonato, N-metil pirrolidona, tetraetilenglicol dimetil éter (tetralglimo), acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amoníaco líquido, metilamina o 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidona (DMPU) o combinaciones de los anteriores. Bajo la influencia de una fuente de energía 124 eléctrica, se reducen los iones de metales alcalinos para formar el metal (M) alcalino 126, que puede ser recuperado y utilizado como una fuente de metal 106 alcalino. El azufre 128 también se recupera del proceso de la celda 120 electrolítica. Se pueden utilizar una discusión detallada de una posible celda electrolítica que se puede utilizar en el proceso dentro del alcance de la presente invención se describe en conjunto con las figuras 2, 5 y 6.

Se debe tener en cuenta que el tratamiento del material sólido al calentar antes de disolver en el disolvente polar puede ser beneficioso para el proceso general para optimizar el producto de petróleo. Si este "tratamiento térmico" 109 del sólido no se realiza, cuando se agregan materiales a la celda 120 electrolítica, la celda electrolítica

finalmente se “engoma” o falla. Específicamente, los materiales orgánicos que están presentes en los materiales, si no se retiran a través de tratamiento térmico, se depositarán en los electrodos, provocando por lo tanto que fallen los electrodos. Sin embargo, al calentar los sólidos en la forma descrita anteriormente, los materiales orgánicos que normalmente fallarían los electrodos se retiran (tal como a través de conversión en metano u otros productos gaseosos). Sin embargo, mediante el tratamiento térmico 109 en la forma bosquejada aquí, se pueden obtener ventajas significativas.

La figura 2 muestra una sección transversal esquemática de una celda 200 electrolítica que utiliza muchas de las características dentro del alcance de la invención. Como se describió anteriormente, después de “tratamiento térmico” 109 el material sólido (y la remoción de sólidos), el líquido que contiene sulfuros y sodio disueltos se puede agregar a una celda electrolítica. La figura 2 muestra un ejemplo de este tipo de celda que recibirá el líquido “tratado con calor”.

Como se muestra en la figura 2, la carcasa 202 de celda electrolítica se construye para encerrar una mezcla de disolvente líquido. El material de construcción preferiblemente es un material eléctricamente aislante tal como la mayoría de polímeros. El material también es preferiblemente químicamente resistente a disolventes. El politetrafluoroetileno (PTFE) es particularmente adecuado, así como Kynar® (que es una resina sintética comercialmente disponible), fluoruro de polivinilideno, o polietileno de alta densidad (HDPE). La carcasa de la celda 202 también se puede fabricar de un material no aislante y materiales químicamente no resistentes, proporcionados al interior de la carcasa 202 que está revestida con dicho material aislante y químicamente resistente. Otros materiales adecuados serían materiales inorgánicos tal como alúmina, sílice, aluminosilicato y otros materiales cerámicos o refractarios aislantes.

El espacio interno de la carcasa 202 se divide en un compartimiento 204 de cátodo y compartimiento 206 de ánodo mediante el divisor 208. El divisor 208 es preferiblemente substancialmente solamente permeable a cationes y substancialmente impermeable a aniones, polianiones y azufre disuelto. El divisor 208 se puede fabricar en parte de un material conductor de iones de metal alcalino. Si el metal que se va a recubrir por la celda es sodio, un material particularmente bien adecuado para el divisor se conoce como NaSICON que tiene conductividad iónica relativamente alta a temperatura ambiente. Una composición NaSICON substancialmente sería $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ en el que $0 < x < 3$. En la técnica se conocen otras composiciones NaSICON. Alternativamente, si el metal que se va a recuperar en la celda es litio, entonces un material particularmente adecuado para el divisor sería fosfato de titanio litio (LTP) con una composición que es substancialmente, $\text{Li}_{(1+x+4y)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(1-x-y)}(\text{PO}_4)_3$ en el que $0 < x < 0.4$, $0 < y < 0.2$. Otros materiales adecuados pueden ser de la familia de cerámica vítrea y vidrio iónicamente conductor y tienen la composición general $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{PO}_4$. En la técnica se conocen otros materiales conductores de litio. El divisor 208 puede tener una parte de su espesor que es insignificante a través de la porosidad de tal manera que los líquidos en el compartimiento 206 de ánodos y el compartimiento 204 de cátodo no puede pasar de un compartimiento al otro, pero substancialmente solamente los iones alcalinos (M^+) 210, tal como iones de sodio o de iones de litio, pueden pasar del compartimiento 206 de ánodo al compartimiento 204 de cátodo. El divisor también puede estar comprendido en parte por una cerámica vítrea conductora de metal alcalino tal como los materiales producidos por Ohara Glass de Japón.

El ánodo 212 se ubica dentro del compartimiento 206 de ánodo. Se puede fabricar a partir de un material eléctricamente conductor tal como acero inoxidable, níquel, hierro, aleaciones de hierro, aleaciones de níquel, y otros materiales de ánodo conocidos en la técnica. El ánodo 212 se conecta 214 a la terminal positiva de una fuente de energía de corriente continua. El ánodo 212 puede ser una malla, estructura monolítica o puede ser un monolito con características que permiten el paso del ánodo a través de la estructura de ánodo. La solución de ánodo se carga en un compartimiento de ánodo a través de una entrada 216 y pasa hacia afuera del compartimiento a través de la salida 218. La celda 200 electrolítica también se puede operar en una forma semi-continua en la que el compartimiento de ánodo se carga y drena parcialmente a través del mismo pasaje.

El cátodo 220 eléctricamente conductor está en la forma de una tira o banda que tiene una parte dentro del compartimiento 204 de cátodo y una parte externa del compartimiento 204 de cátodo y la carcasa 202 de celda, de tal manera que el metal 222 alcalino se puede incrustar en el cátodo 220 mientras que está en el compartimiento 204 de cátodo. El metal 222 alcalino se puede separar del cátodo mientras está en el exterior del compartimiento de cátodo. Los rodillos 224 giratorios pueden definir la ruta del cátodo 220 de acceso cuando la ruta pasa cerca del divisor 208 en el compartimiento 204 de cátodo, sale de la carcasa 202, pasa a través de una sección en donde se retira el metal alcalino de la banda 220 de cátodo, luego reingresa a la carcasa y regresa cerca del divisor 208. Uno o más de los rodillos se pueden accionar por un motor o mecanismo de accionamiento (no mostrado) para hacer que el cátodo 220 se mueva a través de una abertura 226 en la carcasa 202 y pase hacia afuera de la carcasa continuamente, semi-continuamente o periódicamente.

Uno o más de los rodillos se pueden unir a dispositivos 228 de tensionamiento para permitir al cátodo 220 permanecer en un nivel de tensión aceptable cuando la banda del cátodo se expande o hace contacto con las fluctuaciones de temperatura y las deformaciones de tensión. Los sellos 230 de barrido retiran la solución de cátodo del cátodo 220 cuando sale de la celda de tal manera que el cátodo regresa de nuevo al compartimiento de cátodo. La banda de cátodo se puede fabricar de acero, aleaciones de metal flexible, y otros materiales conductores

5 adecuados para su uso pretendido. Se puede utilizar un raspador 232 para retirar el metal 222 alcalino incrustado del cátodo 220 como se mueve. Alternativamente, el cátodo se puede exponer a una zona 234 caliente que funde el metal alcalino del cátodo 220. El metal alcalino 236 retirado puede caer en un recipiente 238 que puede tener un sistema de transporte (no mostrado) para transferir el metal 236 alcalino lejos de la celda 200 hasta un área de almacenamiento o punto de uso.

10 El cátodo 220 se polariza mediante una conexión 240 hasta el terminal negativo de una fuente de energía. Esta conexión se puede hacer con una escobilla 242 electrónicamente conductora que hace contacto con el cátodo 220 o puede ser hecha a través de uno o más de los rodillos 224 que hacen contacto con la correa del cátodo. El compartimento 204 de catolito puede tener un puerto 244 de entrada y un puerto 246 de salida para transferir la solución de catolito en y hacia afuera del compartimento 204 de catolito cuando se requiere.

15 Dentro del compartimento de catolito hay un líquido conductor de iones alcalinos que puede incluir un disolvente polar. Ejemplos no limitantes de disolventes polares adecuados son tetraglirimo, diglirimo, dimetil carbonato, dimetoxi éter, propileno carbonato, etileno carbonato, dietilo carbonato, N-metil pirrolidona, tetraetilen glicol dimetil éter (tetraglirimo), acetato de cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, hexafluorofosfato o similares, se disuelve en el disolvente polar para formar esa solución de catolito.

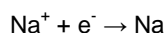
20 Un ejemplo no limitante de la operación de la celda 200 electrolítica se describe como sigue: solución de anolito que comprende aproximadamente 60-100% de disolvente polar tal como asformamida, metil formamida, dimetil formamida, acetamida, metilacetamida, dimetilacetamida, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-etanediol, 1,2-propanediol, propileno carbonato, etileno carbonato, dietilo carbonato, N-metil pirrolidona, tetraetilen glicol dimetil éter (tetraglirimo), acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amoníaco líquido, metilamina o 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-piridiminona (DMPU) o combinaciones de los anteriores, y 0-40% disolvente apolar tal como N,N-dimetilanilina (DMA) o quinoleína y 1% hasta saturación, polisulfuro de sodio con relación al disolvente total, se carga en el compartimento 25 206 de ánodo. Los electrodos se energizan de tal manera que existe un potencial eléctrico entre el ánodo 212 y el cátodo 220 que es mayor que la tensión de descomposición que varía entre aproximadamente 1.8 V y aproximadamente 2.5 V dependiendo de la composición. Concurrentemente, los iones de sodio pasan a través del divisor en el compartimento 204 de cátodo, se reducen iones de sodio a la placa y estado metálico sobre la correa 30 220 de cátodo, y se oxida el polisulfuro en el ánodo de tal manera que los aniones bajos en polisulfuro llegan a ser aniones de polisulfuro ricos y/o formas de azufre elemental en el ánodo. Aunque se forma azufre se disuelve en el disolvente de anolito en su totalidad o en parte.

35 El sodio incrustado en la correa se mueve desde la celda cuando se hace avanzar la correa del cátodo, entonces se retira posteriormente el metal 222 alcalino de la correa 220 de cátodo al raspar o fundir el exterior de la celda. El catolito está comprendido de un disolvente polar tal como tetraglirimo y una sal para aumentar la conductividad iónica. Por ejemplo, en el caso de la sal de haluro de sodio, se puede utilizar dicho cloruro de sodio para aumentar la conductividad iónica y la tensión de descomposición del cloruro de sodio es mucho mayor que la descomposición de polisulfuro de sodio. La celda 200 electrolítica se hace funcionar a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del sodio. Para minimizar el calentamiento de la celda debido a la pérdida de resistencia el ánodo y el cátodo se pueden separar relativamente cerca hasta el divisor 208, dentro de unos pocos milímetros. Se pueden hacer ajustes a la temperatura de la celda utilizando un intercambiador de calor sobre el flujo de anolito que ingresa y sale de la celda a través de los puertos 216, 218.

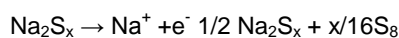
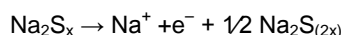
45 La celda mostrada en la figura 2 tiene una orientación generalmente horizontal pero también se puede configurar en una orientación vertical u otra orientación.

50 En el caso del metal alcalino que es sodio, pueden ocurrir las siguientes reacciones típicas en la celda 200 electrolítica:

En el cátodo:



55 En el ánodo:



60 En el que x varía de 0 hasta aproximadamente 8 pero puede ser mayor de 8.

Como se indicó anteriormente, debido a que el líquido que se agregó a la celda 200 anteriormente ha experimentado un proceso de "tratamiento térmico", esta celda 200 no tiene materiales orgánicos que ensucian los electrodos.

Con referencia ahora a la figura 3, se describe un diagrama esquemático de un proceso 600 para regenerar azufre y un metal alcalino de una fuente de petróleo. Específicamente, el proceso 600 incluye una fuente 102 de petróleo del tipo descrito aquí. Esta fuente 102 de petróleo se hace reaccionar dentro de un reactor 104 con una cantidad de un metal 106 alcalino, en la forma bosquejada anteriormente. Una vez reacciona, se produce un material 602 líquido. (Este material 602 líquido se puede denominar simplemente como un "líquido 602"). Este líquido 602 puede ser el producto de petróleo optimizado. Además del producto líquido 602, se produce una cantidad de materiales 605 sólidos (que pueden ser denominados simplemente "sólidos").

Los sólidos 605 producidos se pueden lavar con una sustancia de petróleo liviano tal como hexano, heptano, tolueno o mezclas de estas sustancias, o condensado de gas natural, para retirar el producto 602 líquido adherido. La sustancia de petróleo liviano puede ser retirada por destilación, por ejemplo, para dejar atrás el producto líquido. Este producto líquido puede ser luego readicionado al líquido 602. La sustancia de petróleo liviano, que se elimina, se puede volver a utilizar para lavar otro lote de sólidos 605.

Los sólidos 605 pueden incluir cantidades de metales pesados, coque, sólidos orgánicos, sulfuro de sodio, nitruro de sodio, etcétera. Estos sólidos 605 se pueden someter luego a una etapa 610 de tratamiento térmico. En este tratamiento térmico, los sólidos 605 se calientan en ausencia sustancial de oxígeno o agua, por ejemplo, bajo la presencia de nitrógeno, un gas inerte o gases de hidrocarburo tal como metano. Dicho calentamiento puede implicar calentar los sólidos 605 hasta una temperatura por encima de 500°C. Como parte de este procedimiento 610 de tratamiento térmico, se produce una cantidad de sólidos 615 tratados. Adicionalmente, durante el procedimiento de tratamiento térmico, también se produce una cantidad de gases 612 (tal como metano u otros gases orgánicos). Se considera que esta etapa 610 de tratamiento térmico funciona para convertir algo de los productos orgánicos, tal como coque, dentro de los sólidos 605 en metano u otros orgánicos volátiles, de tal manera que estos gases se eliminan de los sólidos 605. Como resultado de los gases 612 que se emite, el peso de los sólidos 615 tratados es generalmente menor que el peso de los sólidos 605 (dado que algo de la masa de los sólidos 605 se ha perdido como gases inorgánicos). Después de experimentar este procedimiento de tratamiento térmico, los sólidos 615 pueden ser más granulares de lo que ellos fueron anteriormente.

Una vez tratado mediante esta etapa 610 de tratamiento térmico, los sólidos 615 tratados se pueden disolver luego, en la etapa 620, en una solución que comprende un disolvente 621 polar. Una vez disuelto, se agrega el material a un separador 114. Dentro de este separador 114, se retiran los sólidos 630. Dichos sólidos 630 pueden incluir productos de metales pesados y coque residuales. Dichos sólidos 630 pueden literalmente caer hasta el fondo del separador 114 y de esta manera se pueden retirar mediante procesos gravimétricos, filtración u otros procesos.

Una vez se retiran los sólidos 630, se forma un líquido 632 resultante. Este líquido 632 puede ser de color amarillento a claro como un resultado de la presencia de sulfuro de sodio disuelto. (También pueden estar presentes aniones de sulfuro de hidrógeno y/o polisulfuro). Este líquido 632 se puede introducir en una celda 120 electrolítica. Se puede utilizar cualquier celda electrolítica, que incluye las celdas 120, 200 descritas anteriormente. Otros tipos de celdas electrolíticas, que incluyen aquellas descritos en la patente '270 o la solicitud '874, también se pueden utilizar. Aunque en esta celda 120, se agrega electricidad para conducir una reacción electrolítica que funciona para oxidar los aniones de sulfuro en iones de polisulfuro e iones de sulfuro y polisulfuro en azufre 128 (que se pueden recolectar, reutilizados, vender, etc.), así como metal 652 alcalino regenerado. Este metal 652 alcalino regenerado puede luego ser reutilizado en el recipiente 104 de reacción como medios para optimizar un lote adicional de productos de petróleo. Una parte del anolito de la celda 120 puede servir como el disolvente 621 polar.

La mayor parte del sodio se produce comercialmente a partir de electrólisis de cloruro de sodio en sal fundida a diferencia de polisulfuro de sodio, pero el requisito de energía y tensión de descomposición es aproximadamente la mitad para el polisulfuro en comparación con el cloruro como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Energía y tensión de descomposición (vatios-hora/mole) de sulfuros y cloruros de sodio y litio

	NaCl	Na ₂ S	LiCl	Li ₂ S
V	4.0	< 2.1	4.2	2.3
Wh/mol	107	< 56	114	60

El potencial del circuito abierto de una celda de sodio/polisulfuro es tan bajo como 1.8V cuando un polisulfuro inferior, Na₂S₃ se descompone, mientras que la tensión aumenta cuando se incrementa el contenido de azufre. Sin embargo, puede ser deseable operar una parte de la electrólisis utilizando el anolito con contenido de azufre inferior. En una realización, se utiliza una membrana de litio titanio fosfato (LTP) o NaSICON plana para regenerar sodio o litio, respectivamente. El NaSICON y el LTP tienen buena conductividad a baja temperatura como se muestra en la tabla 2. Los valores de conductividad para beta alúmina se estiman de conductividad a 300°C y energía de activación reportada por May. G. May, J. Power Sources, 3, 1 (1978).

Tabla 2. Conductividad de NaSICON, LTP, Beta alúmina en 25°C, 120°C

Temperatura °C	Conductividad mS/cm		
	NaSICON	LTP	Beta alúmina (est)
25	0.9	0.9	0.7
120	6.2	1.5	7.9

La solución de anolito se puede seleccionar preferiblemente para disolver polisulfuros y azufre. La patente estadounidense no. 6,852,450 otorgada a Hwang et al divulga la utilización de un cátodo rico (electrodo de azufre) al utilizar una mezcla de disolventes polares y apolares. Los disolventes polares se utilizan para disolver la mayor parte del polisulfuro que tiene naturaleza polar y el disolvente apolar es útil para disolver el azufre que tiene naturaleza apolar. Una mezcla de disolventes polares y apolares se pueden utilizar en la solución de anolitos dentro del alcance de la presente invención, pero no se requiere. Si las celdas electrolíticas funcionan por encima de la temperatura de fusión del azufre, puede no ser necesario utilizar un disolvente apolar para los propósitos de disolver completamente el azufre, pero el disolvente apolar reducirá probablemente la polarización del ánodo. Hwang mide la solubilidad del azufre y encuentra diversos disolventes con relativamente alta solubilidad. Hwang no reportó la solubilidad de los polisulfuros. Los ocho máximos disolventes fueron ciclohexano, benceno, trifluorotolueno, tolueno, fluorobenceno, tetrahidrofurano (THF) y 2-metil tetrahidrofurano (2-MeTHF). Las primeras seis tienen solubilidades por encima de 80 mM mientras que las dos últimas tienen solubilidades por encima de 40 mM. Para separar el azufre, se purgarán una parte del anolito de las celdas ricas en polisulfuro y se procesarán, como se discute aquí. Se puede retirar algo del azufre al enfriar y separar gravimétricamente o a través de filtración. También se pueden utilizar otros métodos como vaporización del disolvente apolar luego de utilizar medios gravimétricos o de filtración.

La tabla 3 enumera ocho disolventes con la mayor solubilidad de azufre con base en los hallazgos de la patente estadounidense no. 6,852,450. Esta patente no especifica, pero las solubilidades enumeradas son probablemente para temperaturas cercanas a 25°C y serían mayores a temperaturas elevadas. La tabla 3 también enumera los puntos de ebullición de aquellos disolventes. Los datos de disponen en orden de temperatura de punto de ebullición. Con base en estos datos, se agregan los disolventes más adecuados al anolito que son xileno, tolueno y trifluorotolueno. La operación a presiones por encima de la presión ambiente puede ser deseable para conservar el disolvente de evaporarse a temperaturas mayores cercanas a 120°C, particularmente en razón a que la mayoría del petróleo de esquisto doméstico se procesaría a en elevaciones entre 4000 y 8000 pies por encima del nivel del mar.

Tabla 3. Punto de ebullición y solubilidad del azufre de ocho disolventes, alta solubilidad

Disolvente	Solubilidad de azufre (mM)	Punto de ebullición (°C)
Xileno	77	140
Tolueno	84	111
Trifluorotolueno	78	103
Fluorobenceno	83	85
Ciclohexano	93	81
Benceno	88	80
2-Me THF	44	80
THF	48	66

Por el contrario, la tabla 4 enumera ocho disolventes con baja solubilidad de azufre con base en la patente estadounidense no. 6,852,450. Puede ser deseable la composición de anolito de uno o más disolventes de la tabla 3 y uno o más solventes de la tabla 4 de tal manera que el disolvente apolar disuelve el azufre y un disolvente polar disuelve el polisulfuro polar. Si el proceso corre en etapas, puede ser útil tener un disolvente polar en las celdas bajas en polisulfuro debido a que deben contener cantidades insignificantes de azufre. Con base en el punto de ebullición en la tabla 4, tetraglimes y diglimes serían los mejores disolventes candidatos para el anolito, dada la temperatura de funcionamiento de 120°C.

Tabla 4. Solubilidad de azufre y punto de ebullición de ocho disolventes, baja solubilidad

Disolvente	Solubilidad de azufre (mM)	Punto de ebullición (°C)
Tetraglimo	1.4	275
Diglimo	1.5	162
Isopropanol	1.0	108
Etil propional	1.7	99
Dimetil carbonato	0.8	90
Dimetoxi éter	1.3	85
Etanol	0.9	78
Acetato de etilo	1.5	77

Se ha encontrado que el azufre es soluble hasta un grado en tetraglimo y la solubilidad aumenta cuando aumenta la temperatura. Agregar un disolvente apolar tal como N,N-dimetilanilina (DMA) aumenta la solubilidad del azufre. La

solubilidad del azufre versus temperatura para tetraglime, DMA y mezcla de tetraglime y DMA, 80:20 en peso se muestran en la tabla 5 adelante:

Tabla 5: Solubilidad de azufre en disolventes versus temperatura (% en peso)

Temp °C	TG	DMA	80:20 TG:DMA
25	0.16	3.37	0.46
50	1.01	6.92	1.26
75	1.16	10.7	1.89

5 El tetraglismo solo puede disolver azufre formado en el ánodo en una medida, particularmente si las celdas funcionan a temperaturas elevadas por encima de 50°C. La adición de disolventes seleccionados tal como DMA permite al disolvente disolver más azufre, evitando la polarización en el ánodo.

10 Si las celdas electrolíticas funcionan a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 70°C, una corriente de solución de anolito cerca de la saturación puede llevarse fuera de la celda electrolítica y congelar utilizando un intercambiador térmico u otros medios para provocar que se precipite el azufre. El azufre se puede retirar mediante uno de diversos medios tal como filtración, gravimétricamente, centrifugación, y similares. El azufre tiene casi dos veces (2) la gravedad específica de la mezcla de disolvente y se separa fácilmente. El disolvente agotado en azufre y puede luego ser regresado al anolito para reducir la concentración de azufre general en el anolito.

20 Una vez la solución de sodio y sulfuros se agregan a la celda, se puede obtener azufre. La figura 4 divulga un esquema de una realización de ejemplo de un sistema 300 para retirar azufre de una solución de anolitos. Con referencia a la figura 4, la solución 302 de anolito cargada con azufre caliente ingresa al intercambiador 304 de calor. El refrigerante 306 de un congelador o torre de enfriamiento (no mostrada) enfría el anolito a través de intercambio térmico. El refrigerante del intercambiador de calor 308 regresa de nuevo al congelador. Cuando la solución 302 de anolito cargada con azufre se enfría, el azufre se precipita o forma una segunda fase líquida cuando se reduce la solubilidad dentro del anolito. El anolito 310 congelado ingresa a un segundo espesador 312 incluido para permitir la decantación del azufre de fase sólida o fase líquida de azufre. Una corriente pesada que contiene sólidos 314 de azufre fluye hasta un filtro 316 giratorio. El anolito de filtro fluye en el filtro mientras que el azufre sólido permanece en el medio del filtro en el exterior del tambor 318. El sobreflujo de anolito del espesante 320 ingresa a un tanque 322 que también recibe la mezcla 324 de disolvente constituida. Junto con esto se utiliza la corriente como un pulverizador 326 para lavar la torta de filtro de azufre. La torta de filtro de azufre se retira del recinto de filtro giratorio mediante medios transportadores (no mostrados). El anolito 327 que tiene bajo azufre y congelado se bombea desde el tambor de filtro de regreso a la celda electrolítica. La corriente 326 se intercambia térmicamente con la corriente 302 en un intercambiador de calor (no mostrado) hasta calentar el anolito antes que regrese a la celda electrolítica y para reducir la temperatura del anolito que ingresa al intercambiador 304 de calor congelado. La fase líquida de azufre se puede separar directamente de la parte inferior del espesante 312. Se apreciará que muchos métodos alternos y variaciones a este proceso para retirar el azufre de la solución de anolito son posibles. También se apreciará que una segunda fase de azufre líquido se puede formar dentro de la celda 120 y se pueden decantar en un espesante 312, sin congelamiento.

40 Otros solventes de anolitos que se pueden utilizar para aumentar la solubilidad del azufre en la solución de anolito incluyen: tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, benceno, ciclohexano, fluorobenceno, trifluorobenceno, tolueno y xileno. Otros disolventes polares que se pueden utilizar para disolver polisulfuros incluyen: tetraglismo, diglismo, isopropanol, etil propional, dimetil carbonato, dimetoxi éter, etanol y acetato de etilo, propilen carbonato, etilen carbonato, dietil carbonato y similares.

45 Otro ejemplo no limitante en un proceso dentro del alcance de la presente invención es similar al divulgado anteriormente excepto que se descompone polisulfuro de litio. Los iones de litio pasan a través del divisor y el metal de litio se reduce en el cátodo dentro de la celda y se elimina fuera de la celda.

50 La patente '270 divulga una realización en la que después que la corriente de petróleo se ha hecho reaccionar con un metal alcalino, la corriente de producto se puede hacer reaccionar adicionalmente con H₂S, convirtiendo por lo tanto los productos del sulfuro de sodio en NaHS (y los productos de nitrato en gas de amoníaco y NaHS). Cabe entender que una vez han ocurrido estas reacciones, los productos sólidos (que contienen metales pesados y los productos NaHS) se pueden lavar con tolueno (u otro disolvente) en la forma bosquejada aquí. Este líquido de lavado se retirará luego y el líquido formado (que incluye los productos de petróleo optimizado) se puede volver a agregar a la materia prima de petróleo optimizada líquida.

60 Luego los sólidos lavados se pueden tratar con calor, en la forma bosquejada anteriormente. Este tratamiento térmico de sólidos (que incluye NaHS y metales pesados) ocurre a una temperatura por encima de 400 o 500°C y ocurre produce bajo un ambiente de nitrógeno, metano, u otro ambiente no oxidante. Durante este tratamiento térmico, algo de los materiales orgánicos que se presentan en los sólidos (tal como materiales de coque) se convertirán en metano y se retirarán del sólido. De esta manera, la masa de materiales sólidos después de tratamiento térmico puede ser menor que la masa de sólidos antes de tratamiento térmico.

Este material sólido tratado térmicamente (que contiene NaHS) se puede disolver luego en un disolvente polar de tal manera que se pueden separar los metales pesados. El material líquido resultante, que incluye NaHS disuelto y el disolvente polar, se agregan a una celda de tal manera que se puede recuperar S y Na, en la forma bosquejada aquí.

Con referencia ahora a la figura 5, otra realización de un proceso 700 para optimizar una materia prima de petróleo se muestra esquemáticamente. Como se describirá en más detalle aquí este proceso 700 retira azufre, nitrógeno y metales pesados de una materia prima 701 de petróleo, aunque al mismo tiempo, regenera el metal 702 alcalino. Específicamente, el proceso 700 implica hacer reaccionar una materia prima 701 de petróleo con una cantidad de un metal 702 alcalino. Esta reacción puede ocurrir dentro de un recipiente 104 de reacción u otro recipiente adecuado. Esta reacción produce una cantidad de materiales 705 sólidos (que también se puede denominar como "sólidos") así como materiales 703 líquidos (que también se pueden denominar como "líquidos"). Los líquidos 703 pueden ser una corriente de petróleo optimizada que tiene una cantidad reducida de azufre, nitrógeno y metales pesados contenidos allí. Adicionalmente y/o opcionalmente, se puede agregar un gas 707 al reactor 104 para facilitar la reacción de la materia prima 701 de petróleo y el metal 702 alcalino. Esta reacción con el gas 707 (que puede ser hidrógeno, metano, u otro gas hidrocarburo,) se describieron anteriormente y en la solicitud '874.

Como se muestra en la figura 5, los sólidos 705 y los líquidos 703 se pueden separar entre sí. Esta separación puede ocurrir dentro de un separador 706. Esta separación produce materiales 712 líquidos separados y sólidos 715 separados. Los materiales 715 sólidos separados se pueden lavar luego, como se muestra en la etapa 720 de lavado. Este lavado puede implicar el lavado 720 de los sólidos 715 con un líquido 730 de lavado orgánico tal como hexano, heptano, tolueno o mezclas de estas sustancias, o condensado de gas natural, u otro líquido de hidrocarburo. El propósito de este lavado 720 es recolectar cualesquiera materiales de petróleo residuales que pueden haberse adherido a los sólidos 715. (Una vez lavados, los sólidos se pueden denominar como "sólidos lavados" o materiales 725 sólidos lavados)

Después de ser utilizados para lavar los sólidos, el líquido 730 de lavado orgánico se puede retirar 735. Más específicamente, el líquido 730 de lavado se puede evaporar, dejar los productos orgánicos que se adhieren a los sólidos 715. Estos productos resultantes se pueden agregar/remezclar luego con líquidos 712 separados, como se muestra por la flecha 719.

Los sólidos 725 lavados se pueden someter luego a una etapa 744 de tratamiento térmico. En esta etapa de tratamiento térmico los materiales 725 sólidos se calientan a una temperatura por encima de 400°C (y más preferible hasta una temperatura por encima de 500°C). Este tratamiento 744 térmico ocurre en una atmósfera que tiene bajo contenido de agua y oxígeno en una atmósfera que comprende uno o más de los siguientes gases: nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, radón, metano y otros hidrocarburos o mezclas de los anteriores. La etapa 744 de tratamiento térmico provoca que los materiales 725 sólidos pierdan masa. Esta pérdida de masa también corresponde con un aumento en la relación de carbono a hidrógeno del material sólido. En otras palabras, tratamiento 744 térmico convierte algo de producto de coque/orgánico dentro de los sólidos 725 en gases 751 que son emitidos durante tratamiento térmico, pero pueden ser recolectados para productos de gas o valores de proceso. Estos gases pueden ser metano u otro gas de hidrocarburo. (Está es la pérdida de este gas 751 que provoca que se reduzcan la masa de sólidos 725). Más aún, debido a que se emite un gas de hidrocarburo (tal como metano) la relación de carbono e hidrógeno general dentro de los materiales sólidos 725 se aumenta.

Después que ha ocurrido el tratamiento 744 térmico, los materiales 753 sólidos restantes (como se representa por una flecha), se pueden agregar a una solución que comprende un disolvente 756 polar. Más específicamente, los materiales 753 sólidos se disuelven 752 (o se disuelven parcialmente) en una solución que comprende un disolvente 756 polar. Esta solución comprende un solvente 756 polar que tiene una temperatura de ebullición por encima de 130°C y una gravedad específica menor de 2 g/cc. En algunas realizaciones, la solución comprende un disolvente 756 polar que comprende uno o más disolventes seleccionados del grupo que consiste de: formamida, metil formamida, dimetil formamida, acetamida, metil acetamida, dimetilacetamida, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-etanediol, 1,2-propanediol, propilen carbonato, etilen carbonato, dietil carbonato, N-metil pirrolidona, tetraetilenglicol dimetil éter (tetralglimo), acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, amoníaco líquido, metilamina metilformamida, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU) y combinaciones de las mismas.

Los materiales 753 sólidos contienen algo de sulfuro, sulfuro de hidrógeno y/o aniones de polisulfuro contenidos allí. De acuerdo con lo anterior, el disolvente 756 polar se debe seleccionar de tal manera que por lo menos algo de los aniones de sulfuro, sulfuro de hidrógeno y/o polisulfuro 752 se disuelven allí.

Después de que los materiales sólidos 753 se agregan al disolvente polar 756, una separación 760 puede ocurrir en el cual cualquier material sólido restante 762 se extrae del disolvente polar 756. Como se indicó anteriormente, el disolvente polar 756 se disuelve o disuelve parcialmente aniones de sulfuro, sulfuro de hidrógeno o polisulfuro; por consiguiente, el líquido 770 resultante puede tener un tinte amarillento de los grupos funcionales de azufre disueltos, pero también pueden ser claros. Sin embargo, algunos sólidos pueden no disolverse en la solución que comprende

solvente 756 polar. Sin embargo, estos sólidos, que se denominan materiales 762 sólidos restantes, pueden extraerse del líquido.

5 La solución que comprende disolvente 756 polar (que incluye líquido 770) se agrega a una celda 775 electrolítica. Más específicamente, la solución que comprende disolvente 756 polar se puede agregar a una celda 775 electrolítica que incluye un compartimento 780 de anolito y un compartimento 784 de catolito. La solución que comprende disolvente 756 polar se puede agregar al compartimento 780 anolito. El compartimento 780 anolito puede, por lo menos parcialmente, alojar un ánodo 791. El compartimento 780 anolito también incluye un anolito 788. La solución que comprende el disolvente 756 polar se mezcla con/hace parte del anolito 788. El anolito 788 es preferiblemente un material líquido. Adicionalmente, una parte del anolito 788 puede servir como la solución que comprende el disolvente 756 polar.

15 El compartimento 784 catolito aloja por lo menos parcialmente un cátodo 793. El compartimento 784 de catolito también incluye un catolito 787. La celda 775 comprende adicionalmente una membrana 795 conductora de iones alcalinos. Esta membrana 795 es sustancialmente impermeable a los iones de sulfuro, sulfuro de hidrógeno o polisulfuro, el catolito, el anolito, y azufre. Esta membrana 795 separa el compartimento 784 catolito del compartimento 780 anolito. La membrana 795 conductora de iones alcalinos permite que los iones de metales alcalinos pasen a través de la membrana 795 conductora de iones metálicos alcalinos del compartimento 780 de anolito hasta el compartimento 784 de catolito. En algunas realizaciones, la membrana 795 conductora de iones alcalinos se selecciona del grupo que consiste de una cerámica conductora de metal alcalino, una cerámica vítrea; y un material sólido MSICON (Metal Súper CONductor de Iones) en el que M es Na o Li.

25 Durante la operación de la celda, puede ocurrir una reacción electrolítica. Más específicamente, durante la operación, la celda 775 electrolítica puede producir metal 798 alcalino en el compartimento 784 de catolito (y de esta manera regenera el metal 702 alcalino). De la misma manera, la celda 795 electrolítica (en el compartimento 780 de anolito) puede producir azufre 797 elemental. Más específicamente, durante la operación de la celda 775 electrolítica, los grupos funcionales de azufre en el compartimento 780 de anolito (de aniones de polisulfuro, sulfuro y/o sulfuro de hidrógeno) se hacen reaccionar para formar iones de polisulfuro y azufre 797 elemental. Los iones de metales alcalinos en el compartimento 784 de catolito se hacen reaccionar para formar metales 798 alcalinos elementales. En algunas realizaciones, la celda 775 y/o el compartimento 780 de anolito se mantienen a una temperatura que es mayor que o igual a 115°C, de tal manera que el azufre 797 producido está en fase líquida.

35 En algunas realizaciones, esta operación de la celda 775 electrolítica puede ocurrir a una temperatura que está por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino 798. En estas realizaciones, se produce metal alcalino elemental sólido (y puede ser, por ejemplo, incrustado en el cátodo en la forma bosquejada anteriormente en relación con la figura 2). En otras realizaciones, la celda 775 o el compartimento 784 de catolito se pueden calentar hasta una temperatura por encima de la temperatura de fusión del metal 798 alcalino de tal manera que el metal alcalino producido se funde. Si se funde, el metal alcalino se puede retirar del compartimento 784 de catolito en una variedad de formas, gravimétrica, bombeo electromagnético y otros procesos conocidos por aquellos expertos en la técnica que manejan metales fundidos.

40 Además de producir azufre y metales alcalinos, se pueden producir polisulfuros.

45 Con el fin de producir el metal 798 alcalino, el catolito 787 en el compartimento catolito puede comprender una sal de metal alcalino seleccionada del grupo que consiste de un cloruro de metal alcalino, bromuro, yoduro, perclorato, y hexafluorofosfato. Adicionalmente, el catolito 787 también puede incluir un disolvente catolito seleccionado del grupo que consiste de tetraglino, diglino, Dimetil carbonato, dimetoxi éter, propilen carbonato, etilen carbonato y carbonato de dietilo. También, si la temperatura está por encima de la temperatura de fusión del metal alcalino, el metal alcalino fundido puede servir como el catolito.

50 Con referencia ahora a la figura 6, se ilustra un proceso 800 adicional en forma esquemática. El proceso 800 se refiere a un método para optimizar una materia prima de petróleo. Específicamente, en el proceso 800 se obtiene un material sólido 808. Este material sólido se ha formado a partir de la reacción de una materia prima de petróleo con una cantidad de un metal alcalino, en la forma bosquejada aquí. El material sólido luego se tratará 812 con calor en la forma bosquejada aquí. Dicho tratamiento 812 térmico puede implicar calentar los materiales sólidos hasta una temperatura por encima de 500°C bajo una atmósfera de nitrógeno (u otra atmósfera inerte). Este tratamiento térmico provoca que los materiales sólidos pierdan masa como resultado de algo de materia orgánica en los materiales sólidos que se convierten en metano u otros gases. Los materiales sólidos tratados con calor se representan en la figura 6 por la flecha 814.

60 Estos materiales 814 sólidos tratados térmicamente se pueden disolver 816 en una solución que comprende disolvente 813 polar. Esta disolución forma un material 832 líquido y un material 830 sólido. Como se muestra en la figura 6, los materiales líquidos se pueden separar (utilizando técnicas de separación 826) de tal manera que los materiales 832 líquidos se aíslan del resto de los sólidos 830. Estos sólidos 830 restantes pueden comprender metales pesados u otros materiales que se forman durante la reacción entre la materia prima de crudo orgánico y el metal alcalino. Se debe entender que la solución comprende disolvente 813 polar utilizado para disolver los

65

materiales que tienen una temperatura de ebullición por encima de 130°C y gravedad específica menor de 2 g/cc. Esta solución comprende disolvente 813 polar que se debe seleccionar de tal manera que los aniones de sulfuro, aniones de polisulfuro y/o aniones de sulfuro de hidrógeno tienen por lo menos algo de solubilidad en la solución que comprende disolvente 813 polar.

5 Como se muestra en la figura 6, los materiales 832 líquidos, que incluyen la solución que comprende el disolvente 813 polar y aniones de sulfuro, aniones de polisulfuro y aniones de sulfuro de hidrógeno se agregan (como muestra por la flecha 840) a una celda 875 electrolítica. Esta celda 875 electrolítica se puede electrolizar. En general, esta electrólisis puede ocurrir a una temperatura que es mayor que o igual a 115°C de tal manera que cualquier azufre formado en la celda 875 está en su fase líquida.

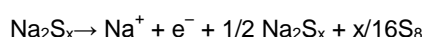
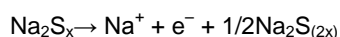
10 La celda 875 comprende un ánodo 893 y un cátodo 891. El ánodo 893 se aloja por lo menos parcialmente en un compartimento 884 de anolito. El compartimento 884 de anolito generalmente incluirá un anolito 887 líquido. Los líquidos 832 se mezclan con el anolito 887 líquido.

15 La celda 875 también puede incluir un compartimento 880 de catolito. El compartimento 884 de anolito y el compartimento 880 catolito se separan mediante una membrana 895 conductora de iones de metal alcalino.

20 El anolito 887 líquido puede incluir una cantidad de aniones 854 de sulfuro, una cantidad de aniones 856 de polisulfuro y/o una cantidad de aniones 855 de hidrógeno. Un disolvente 846 de anolito (que puede o no ser igual que el disolvente 813 polar utilizado en la etapa 816 de disolución) que también hace parte del anolito 887 líquido. Como parte de la reacción en el ánodo 893, se forman iones 842 de metal alcalino. Estos iones 842 de metal alcalino se pueden transportar a través de la membrana 895 conductora de iones de metal alcalino desde el compartimento 884 de anolito hasta el compartimento 880 catolito.

25 El compartimento 880 catolito también incluye un católito 888 líquido. Este católito 888 incluye un disolvente 847 católito, que puede o no ser igual que el disolvente 846 en el compartimento 884 anolito. El disolvente 847 catolito se puede seleccionar del grupo que consiste de tetraglirimo, diglirimo, carbonato de dimetilo, dimetoxi éter, propileno carbonato, etileno carbonato, y dietil carbonato. El católito 888 puede incluir adicionalmente una sal de metal alcalino de tal manera que se disuelve en aniones 844 e iones 842 de metales alcalinos. En algunas realizaciones la sal de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de un hexafluorofosfato, perclorato, yoduro, bromuro, cloruro de metal alcalino. Como se muestra en la figura 6, dichas sales de metal alcalino se pueden disolver y separar en sus iones correspondientes dentro del católito 888 líquido.

35 La reacción que ocurre en el ánodo 893 se describirá ahora. Específicamente, durante la operación de la celda 875 electrolítica, los grupos funcionaler de azufre en el compartimento anolito se seleccionan para formar iones 856 de polisulfuro y azufre 870 elemental de acuerdo con las siguientes reacciones:



En el que x varía de 0 hasta aproximadamente 8 pero puede ser mayor.

45 Como se muestra en la figura 6, algo del anolito 887 se puede eliminar (como muestra por la flecha 866) desde el fondo 867 de la celda 875 electrolítica. El anolito 866 retirado comprende una parte del azufre 870 elemental producido. Este azufre 870 elemental puede luego ser separado del anolito 866 a través de un separador 862. Una vez separado, el azufre 870 puede ser luego vendido, utilizado etcétera. Adicionalmente, después que se ha separado el azufre 870, el anolito puede ser regresado a la celda 875, como se muestra por la flecha 869. El anolito libre de azufre también sirve como la solución que comprende disolvente 813 polar. La figura 4 muestra un ejemplo de la forma en la que se puede separar el azufre 870; sin embargo, también se pueden utilizar otras realizaciones para separar el azufre 870.

55 En el cátodo 891, se reducen los iones 842 de metal alcalino para formar metal 898 alcalino. La forma en que esto ocurre, y la forma en que el metal 898 alcalino se puede separar del cátodo 891 se describirá ahora. El cátodo 891 incluye una parte 891a interna que está dentro del compartimento 880 de catolito (y de esta manera en contacto con el católito 888) y una parte 891b externa que está en el exterior del compartimento catolito. Más específicamente, el cátodo 891 comprende una banda 877 metálica que sigue la ruta de los rodillos 871. Los rodillos 871 facilitan la transferencia de la parte 891b externa hasta dentro de la celda 875 y facilitan el movimiento de la parte interna 891a fuera de la celda 875. La parte 891a interna de cátodo 891 se puede transferir al exterior del compartimento 880 catolito y la parte 891b externa se puede transferir dentro del compartimento 880 catolito sin interrumpir sustancialmente la operación de la celda 875 electrolítica. Esto puede ocurrir al tener la placa 898 de metal alcalino sobre la parte 891a interna del cátodo 891 mientras que esta parte está dentro del compartimento 880 de catolito y luego el metal 898 incrustado se retira (a través de cepillos, raspadores, etc.) de la parte 891b externa del cátodo 60 891 mientras que esta parte es externa al compartimento 880 catolito. Por supuesto, aquellos expertos en la técnica

apreciarán que la figura 6 sólo muestra un ejemplo de la forma en la que se puede recolectar el metal 898 alcalino. También se pueden utilizar otras realizaciones.

En vista de lo anterior, se apreciará que la invención divulgada incluye una o más de las siguientes ventajas:

a. operar una celda electrolítica para procesar un sulfuro de metal alcalino o polisulfuro a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino;

b. operar una celda electrolítica continuamente o semi-continuamente para procesar un sulfuro de metal alcalino o polisulfuro a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino;

c. retirar un metal alcalino continuamente o semi-continuamente en forma sólida desde la celda;

d. retirar polisulfuros ricos en metal alcalino y disolver azufre continuamente o semi-continuamente desde la celda electrolítica, reduciendo por lo tanto la polarización del ánodo por azufre;

e. separar azufre continuamente o semi-continuamente desde una corriente que contiene una mezcla de disolvente, azufre, y polisulfuros de metal alcalino de tal manera que el disolvente y los polisulfuros de metal alcalino se recuperan sustancialmente de tal manera que se pueden regresar de nuevo a un proceso electrolítico;

f. proporcionar un aparato y método para regenerar sulfuro de hidrógeno a partir de hidrosulfuro de metal alcalino; y

g. operar celdas electrolíticas a bajas temperaturas y presiones, de tal manera que los materiales de construcción de celdas electrolíticas pueden incluir materiales que no tolerarían temperaturas elevadas.

Un tratamiento posterior adicional que se puede utilizar para reducir el contenido de metales alcalinos en el producto de petróleo es utilizar separadores electrostáticos para retirar sulfuros de metales alcalinos suspendidos u otras sales de metales alcalinos tales como sales de ácidos naftánicos. El equipo utilizado puede ser equipo encontrado normalmente tal como el ofrecido por AMR Process Inc. de Leduc, Alberta. El proceso para retirar especies de metal alcalino se puede ayudar adicionalmente con la adición de agua al producto de petróleo y desalinizar con dicho equipo electrostático.

Con referencia ahora a la figura 7, se ilustra un dibujo esquemático de un proceso 900 para optimizar la materia prima de petróleo que incluye este proceso de tratamiento posterior. Específicamente, se obtiene una cantidad de materia prima 902 de petróleo que ha reaccionado. Esta materia prima de petróleo ha reaccionado al tener una materia prima de petróleo que reacciona con un metal alcalino (tal como, por ejemplo, un metal alcalino fundido). (Como se describió anteriormente, esta reacción puede o no incluir un gas adicional, tal como hidrógeno, metano, etcétera). Sin embargo, en este proceso 900, la materia prima de petróleo que reacciona puede ser el petróleo 111 optimizado, el líquido que se envía al separador 114, el líquido 602, el líquido 703 u otro material de materia prima de petróleo que ha reaccionado.

En el proceso 900, la materia prima 902 que ha reaccionado se puede filtrar 910, de tal manera que se retiran los sólidos 911 filtrados. Este filtro puede eliminar sólidos suspendidos tal como sulfuros de metal alcalino suspendido u otras sales de metal alcalino tal como las sales de ácido naftánico. Una vez filtrados, se puede agregar una solución que comprende disolvente 912 polar al líquido (como se muestra por la línea 919). En algunas realizaciones, la solución que comprende el disolvente 912 polar comprende agua 912a. Sin embargo, se pueden utilizar otros disolventes polares como la solución que comprende disolvente 912 polar. Esta solución comprende el disolvente 912 polar que puede incluir agua mezclada con otro disolvente polar. Este di solvente 912 polar /agua 912a se diseña para disolver sales de metal alcalino que están presentes en la corriente líquida.

Una vez el disolvente 912 polar y/o agua 912a se han agregado, el disolvente 912 polar /agua 912a se pueden separar 920 del líquido 925 (que se representa por una flecha). Las sales de metal alcalino disueltas y/o sales de ácido naftánico generalmente se separarán en la solución que comprende disolvente 912 polar /agua 912a. De acuerdo con lo anterior, cuando se retira esta fase, la cantidad de estos materiales en el líquido 925 se reducirá. Con el fin de ayudar adicionalmente en este proceso de separación, se puede utilizar un separador 930 electrostático. Un separador electrostático de ejemplo está disponible de AMR Process Inc. de Leduc, Alberta, y puede implicar un proceso de desalinización que se utiliza con el líquido 925. Una vez se contempla este proceso de separación, el petróleo optimizado tendrá una cantidad reducida de materiales que contienen metal alcalino encontrados allí, y de esta manera puede ser más valioso y/o más fácil refinar/procesar en un producto combustible.

Ejemplos

Adelante se proporciona el siguiente ejemplo que discute una realización específica dentro del alcance de la invención. Esta realización es de naturaleza de ejemplo y no se debe interpretar que limita el alcance de la invención en ninguna forma.

ES 2 650 952 T3

5 Se hace reaccionar sodio con bitumen que originalmente contiene 5% de azufre. Los sólidos se separan del bitumen tratado mediante centrifugación. Los sólidos se enjuagan con tolueno. El enjuague de tolueno se calienta para eliminar el tolueno que se recolecta en un condensador. El resto del líquido se agrega de nuevo al líquido del producto (por ejemplo, la parte líquida del producto obtenido de la reacción del bitumen y sodio). El 97% del azufre se ha retirado del producto líquido (de acuerdo con resultados de prueba) y la gravedad API del producto líquido se aumenta de 8 a 19.

10 Los sólidos que se lavan con tolueno contienen más de 50% carbono y se entremezclaron con sulfuro de sodio. Los sólidos se calientan a 600°C durante una hora bajo nitrógeno y se enfrían. Después del tratamiento los sólidos se convierten en polvo. La difracción de rayos x indica la mezcla de materiales sólidos que contienen considerable sulfuro de sodio.

15 Se mezcla un disolvente orgánico polar con los sólidos tratados con calor. El líquido disolvente polar pasó de claro a amarillo indicando disolución sulfuro de sodio. La solución líquida se filtra para retirar cualesquiera sólidos no disueltos y luego se agrega el líquido a una celda de electrólisis con una membrana NaSICON. La celda se opera a 130°C y corriente continua de 60 miliamperios por centímetro cuadrado de densidad de corriente. La celda inicialmente tiene un potencial de circuito abierto de 1.8 V que posteriormente se elevó constantemente a 2.5 V en cuyo tiempo se redujo el 95% del azufre electroquímicamente a su forma elemental.

20 Una celda de flujo electrolítica puede utilizar una membrana NaSICON de 1" de diámetro con aproximadamente un área activa de 3.2 cm². El NaSICON se sella hasta un andamio comprendido de un material no conductor que también es tolerante del ambiente. Un material de andamio adecuado es alúmina. Se puede utilizar vidrio como el material de sellado. La ruta de flujo de los electrolitos será a través de un espacio entre los electrodos y la membrana. El ánodo (electrodo de azufre) puede estar comprendido de grafito o titanio entre otros materiales. El cátodo puede ser acero inoxidable o aluminio. Está dentro del alcance de la invención configurar la celda de flujo con un diseño de electrodos bipolar. Las soluciones de anolito y catolito cada una puede tener un depósito y una bomba. El depósito de anolito puede tener un agitador. El sistema completo puede preferiblemente tener un control de temperatura con una temperatura máxima de 150°C y también se configura para que se bañe en un gas de recubrimiento seco. El sistema también tiene preferiblemente una fuente de energía capaz de suministrar 5 Vcc y hasta 100 mA/cm².

30 Tanto como sea posible, los materiales se seleccionarán para construcción que sean resistentes a la corrosión con condiciones esperadas. La celda de flujo se puede diseñar de tal manera que el espacio entre los electrodos y la membrana puede variar.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para optimizar una materia prima de petróleo que comprende:

5 hacer reaccionar una materia prima de petróleo con una cantidad de un metal alcalino, en el que los materiales líquidos y materiales sólidos producen reacción;

separar los materiales sólidos de los materiales líquidos;

10 tratar con calor los materiales sólidos hasta una temperatura por encima de 400°C en una atmósfera que tiene un contenido de agua y oxígeno bajo y provocar que el material sólido pierda masa, en el que el material sólido tratado con calor tiene una relación de carbono a hidrógeno incrementada y en el que dicha atmósfera comprende uno o más de nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón, radón, metano u otros hidrocarburos y mezclas de los mismos;

15 agregar los materiales sólidos a una solución que comprende un disolvente polar, en el que por lo menos algunos de los aniones de sulfuro, sulfuro de hidrógeno o polisulfuro encontrados en los materiales sólidos se disuelven en la solución que comprende disolvente polar;

20 agregar la solución que comprende disolvente polar a una celda electrolítica, en el que, durante operación, la celda electrolítica produce un metal alcalino, polisulfuros, y azufre;

en el que la solución que comprende el disolvente polar tiene una temperatura de ebullición por encima de 130°C y gravedad específica de menos de 2 g/cc.

25 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente polar comprende uno o más disolventes seleccionados del grupo que consiste de:

30 formamida, metil formamida, dimetil formamida, acetamida, metil acetamida, dimetilacetamida, etilenglicol, propilenglicol, 1,2-etanodiol, 1,2-propanediol, propilen carbonato, etilen carbonato, carbonato de dietil, N-metil pirrolidona, tetraetilenglicol dimetil éter (tetralglimo), acetonitrilo, dimetilsulfóxido, amoníaco líquido, metil amina metil formamida, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), y combinaciones de los mismos.

3. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la celda electrolítica comprende:

35 un cátodo;

un compartimento de catolito que comprende un catolito, el compartimento de catolito aloja por lo menos parcialmente el cátodo;

40 un ánodo;

un compartimento de anolito que comprende un anolito;

45 una membrana conductora de iones alcalinos que es impermeable a los aniones de sulfuro, sulfuro de hidrógeno o polisulfuro, el catolito, el anolito y el azufre,

en el que la solución que comprende el disolvente polar se agrega al compartimento de anolito;

50 en el que durante la operación de la celda electrolítica, los grupos funcionales de los aniones de polisulfuro, sulfuro y/o sulfuro de hidrógeno en el compartimento de anolito se hacen reaccionar para formar aniones de polisulfuro y azufre elemental; y en el que los iones de metal alcalino en el compartimento de catolito se hacen reaccionar para formar el metal alcalino;

55 en el que la membrana conductora de iones alcalinos permite a los iones de metal alcalino pasar a través de la membrana conductora de iones de metal alcalino desde el compartimento de anolito hasta el compartimento de catolito y, opcionalmente, en el que la membrana conductora de iones alcalinos se selecciona del grupo que consiste de:

60 cerámica conductora de metales alcalinos;

una cerámica vítrea; y

un material MSICON sólido (Metal Súper CONductor de Iones), en el que M es Na o Li.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el catolito incluye un disolvente de catolito seleccionado del grupo que consiste de tetraglirimo, diglirimo, dimetil carbonato, dimetoxi éter, propilen carbonato, etilen carbonato y carbonato de dietilo.
- 5 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, en el que el cátodo comprende una parte interna en contacto con el catolito dentro del compartimento del catolito y una parte externa que está fuera del compartimento de catolito;
- 10 en el que la parte interna del cátodo se puede transferir fuera del compartimento catolito y la parte externa del cátodo se puede transferir dentro del compartimento catolito; y
- en el que el cátodo comprende una banda metálica que sigue la ruta de los rodillos; y en el que el metal alcalino se incrusta en la parte interna del cátodo y el metal alcalino se retira de la parte externa del cátodo.
- 15 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que durante la operación, la celda electrolítica se calienta hasta una temperatura que está por debajo de la temperatura de fusión del metal alcalino.
- 20 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el compartimento de catolito comprende metal alcalino fundido, en el que el metal alcalino fundido se retira del compartimento catolito.
8. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que durante la operación, la celda se mantiene a una temperatura en o por encima de 115°C de tal manera que el azufre producido está en la fase líquida.
- 25 9. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación 3 a 8, en el que el anolito se retira del fondo de la celda electrolítica, en el que el anolito retirado comprende una parte del azufre elemental producido, en el que el azufre se separa del anolito a través de un separador y el anolito se hace regresar a la celda electrolítica.
- 30 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en el que el anolito comprende la solución que comprende disolvente polar.
- 35 11. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que antes de tratar con calor los materiales sólidos, los materiales sólidos se lavan con hexano, heptano, tolueno, o mezclas de estas sustancias, o condensado de gas natural, u otro líquido de hidrocarburo; opcionalmente
- en el que después se agregan materiales sólidos a la solución que comprende el disolvente polar, se retira cualquier resto de materiales sólidos de la solución que comprende el solvente polar antes de la solución que comprende disolvente polar que se agrega a la celda electrolítica.
- 40 12. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que durante la reacción entre la materia prima del petróleo y la cantidad de metal alcalino, se agrega un gas, el gas es un gas de hidrocarburo o hidrógeno.
- 45 13. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente filtrar los materiales líquidos formados de la reacción de la materia prima de petróleo con la cantidad de metal alcalino; opcionalmente
- en el que una segunda solución que comprende un segundo disolvente polar se agrega a los materiales líquidos filtrados; adicionalmente opcionalmente
- 50 en el que el segundo disolvente polar comprende agua; opcionalmente adicionalmente
- en el que, una vez se ha agregado el segundo disolvente polar, el segundo disolvente polar se separa de los materiales líquidos; y adicionalmente opcionalmente
- 55 en el que la separación de los materiales líquidos filtrados del segundo disolvente polar utiliza un separador electrostático.
- 60 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que tratar con calor el material solido 1 comprende calentar hasta una temperatura por encima de 500°C bajo una atmósfera de nitrógeno.
- 65 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente agregar el material líquido que incluye la solución que comprende aniones de sulfuro y disolvente polar, aniones de polisulfuro y/o aniones de sulfuro de hidrógeno hasta un compartimento anolito de la celda electrolítica y electrolizar la celda electrolítica para producir azufre y un metal alcalino, en el que la electrólisis ocurre a una temperatura de 115°C o más.

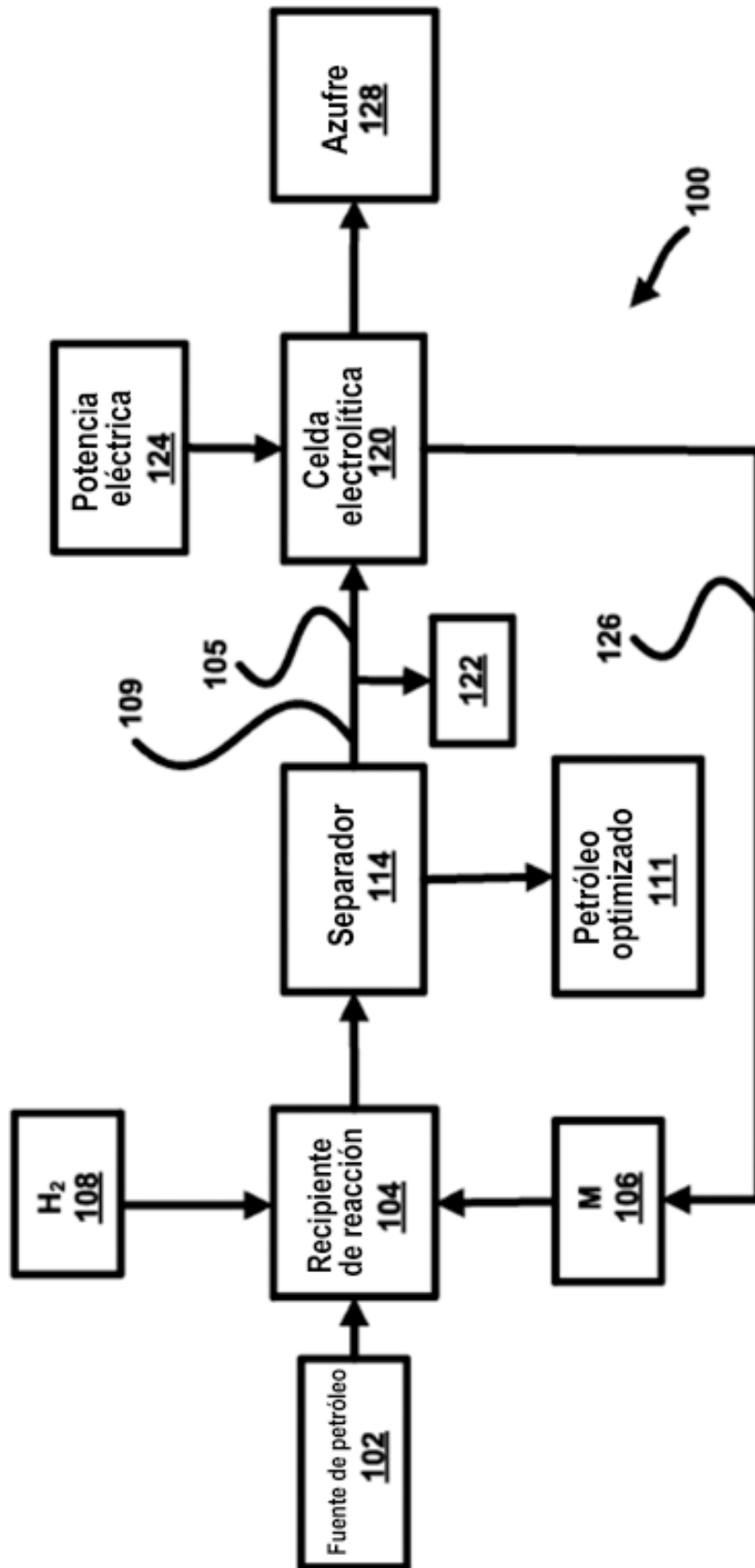


Figura 1

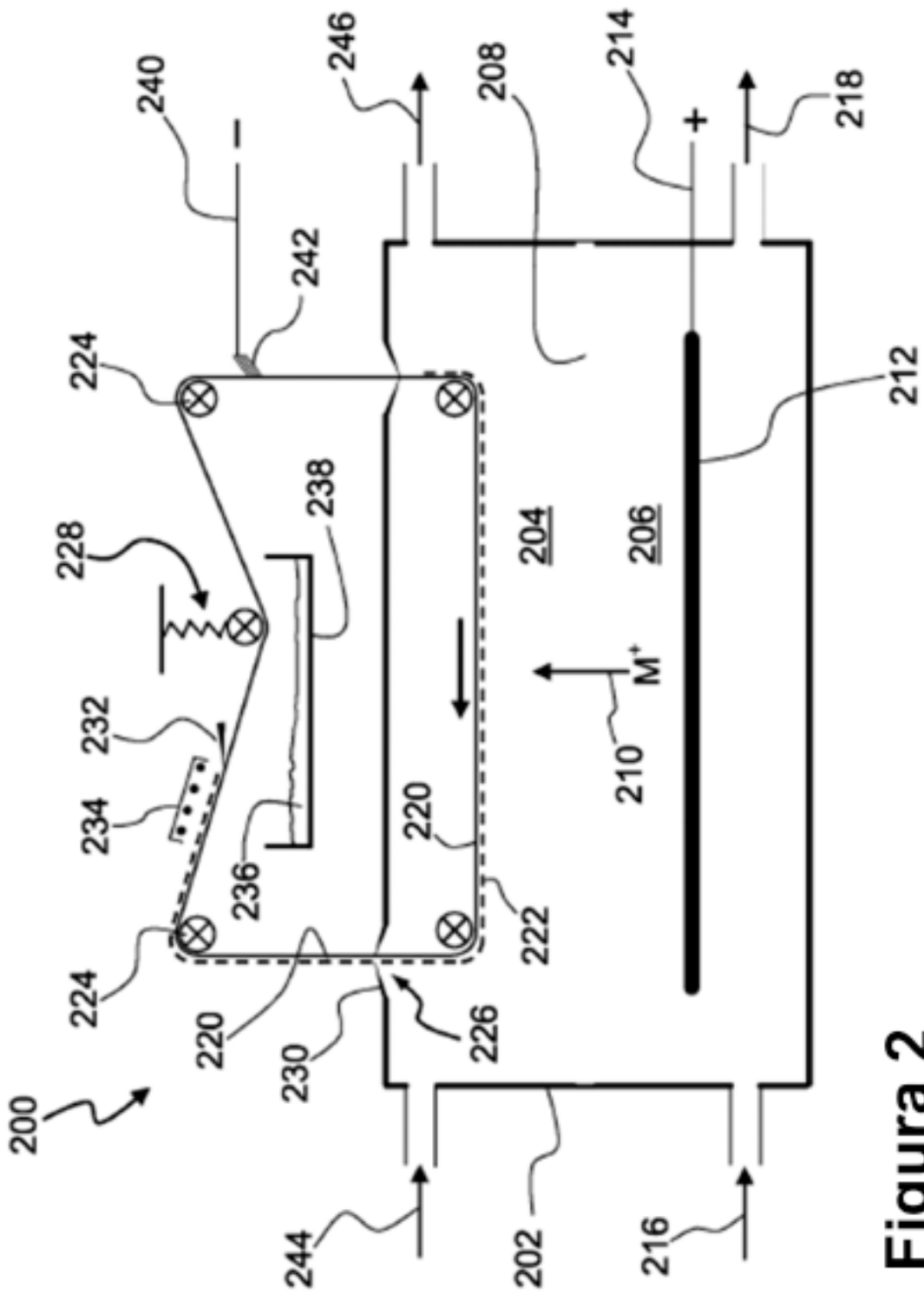


Figura 2

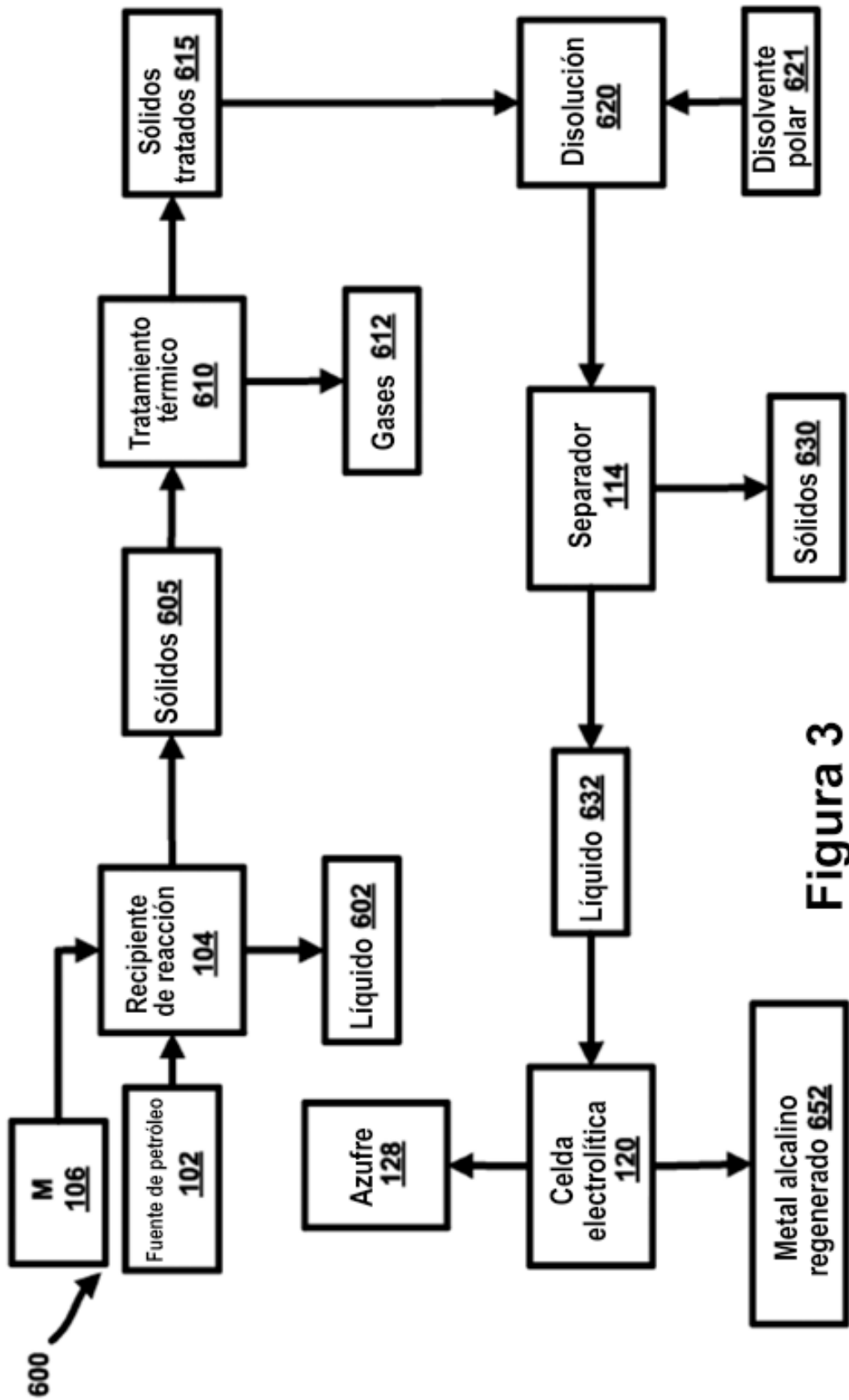


Figura 3

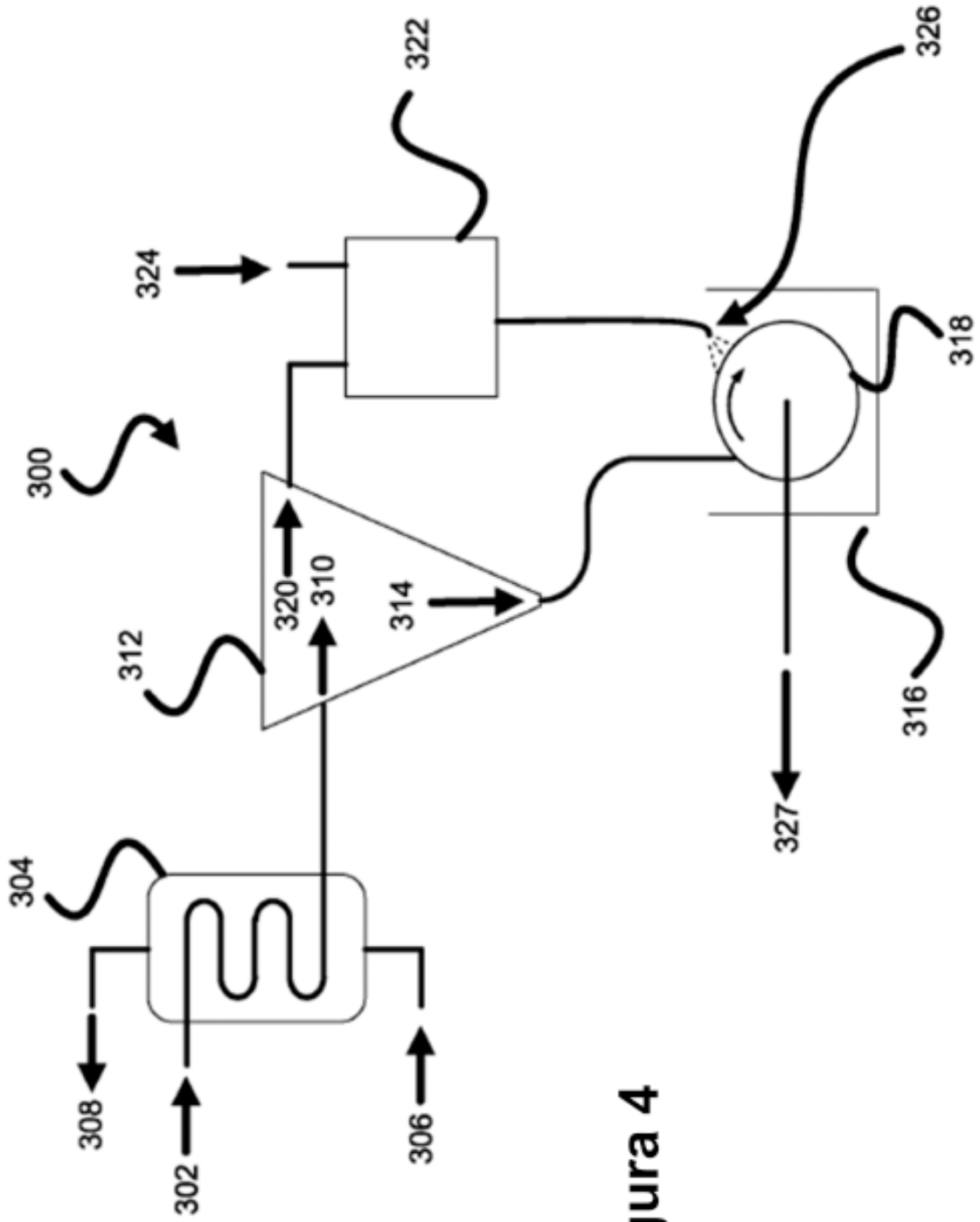


Figura 4

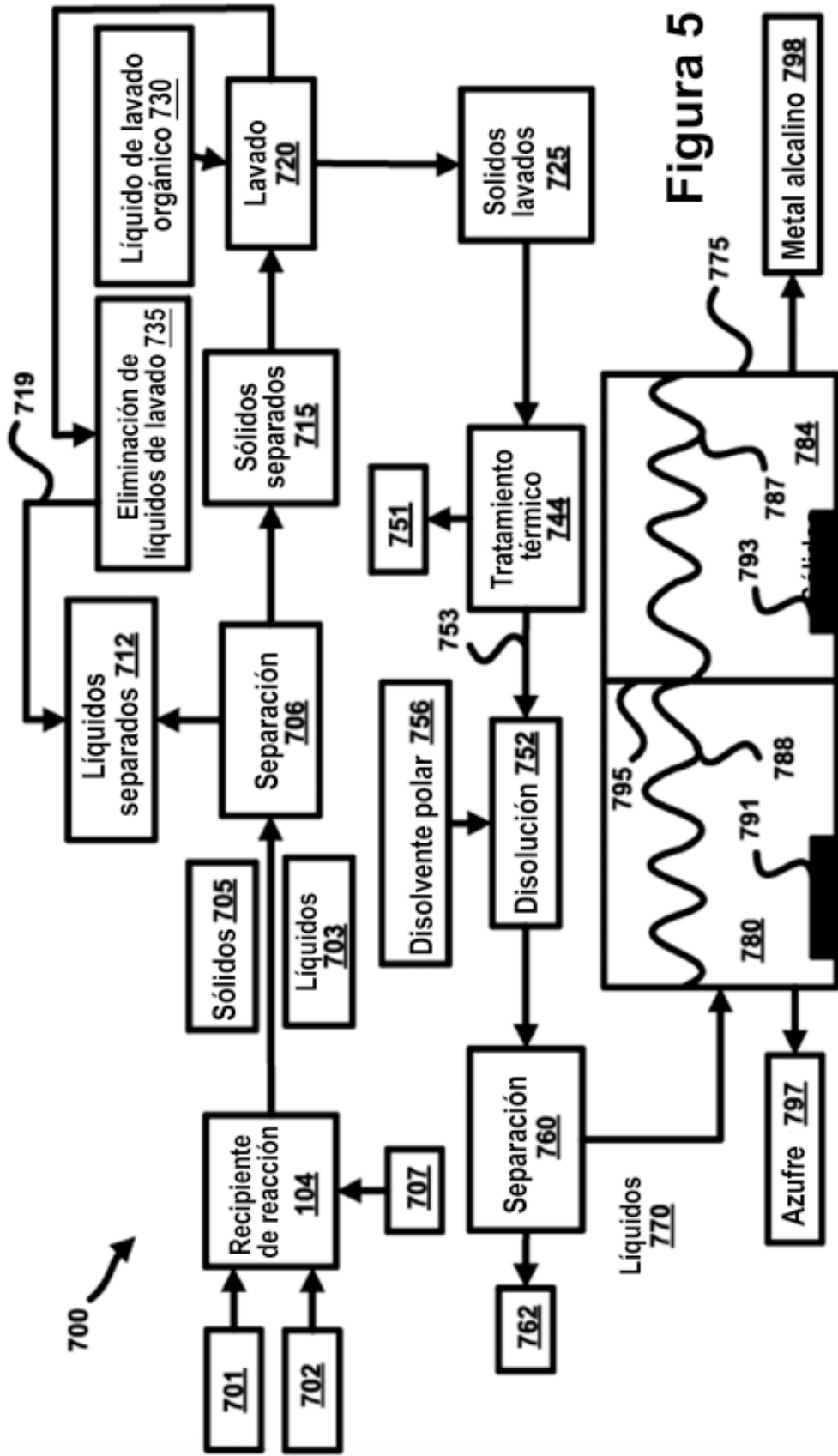


Figura 5

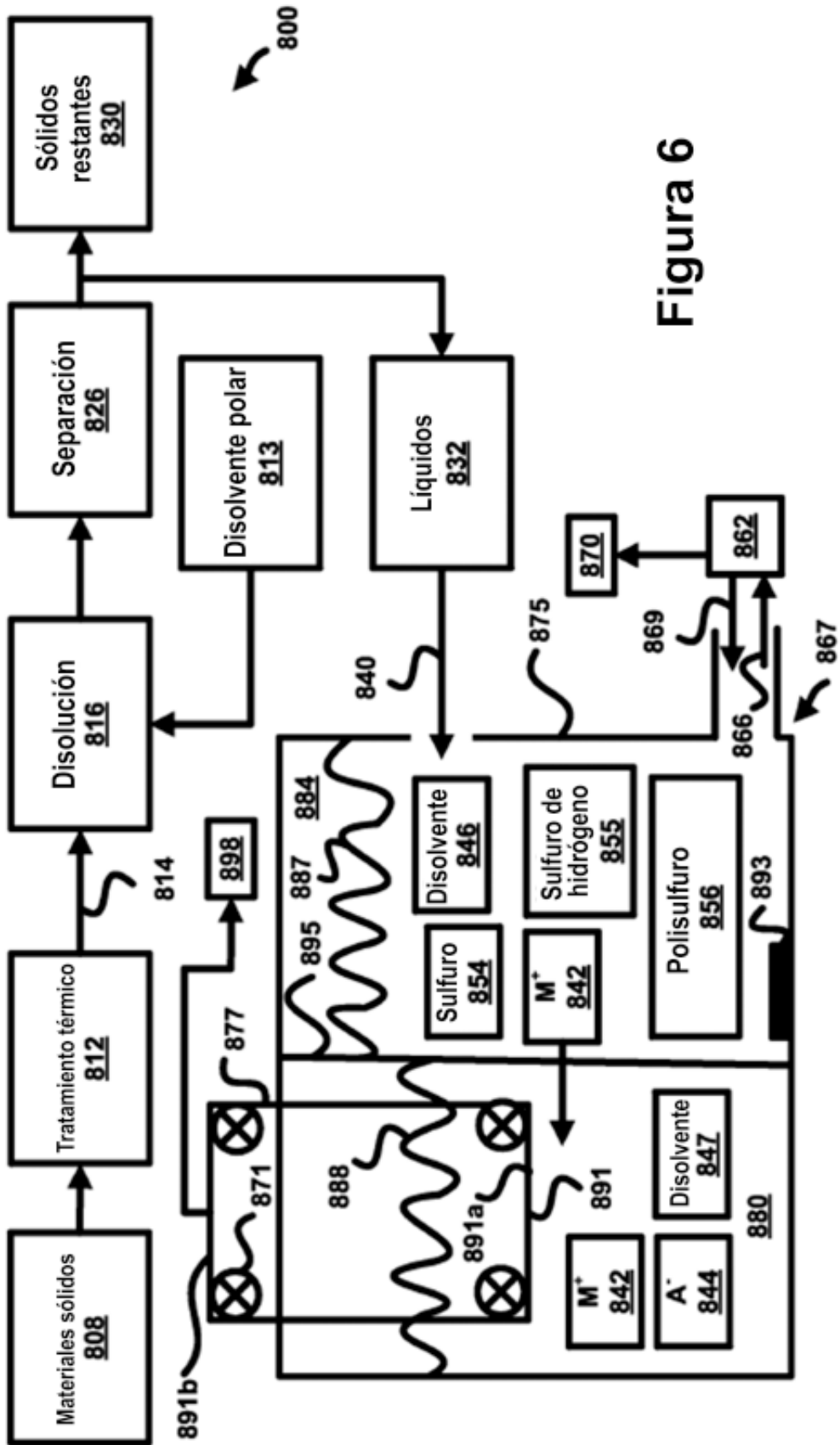


Figura 6

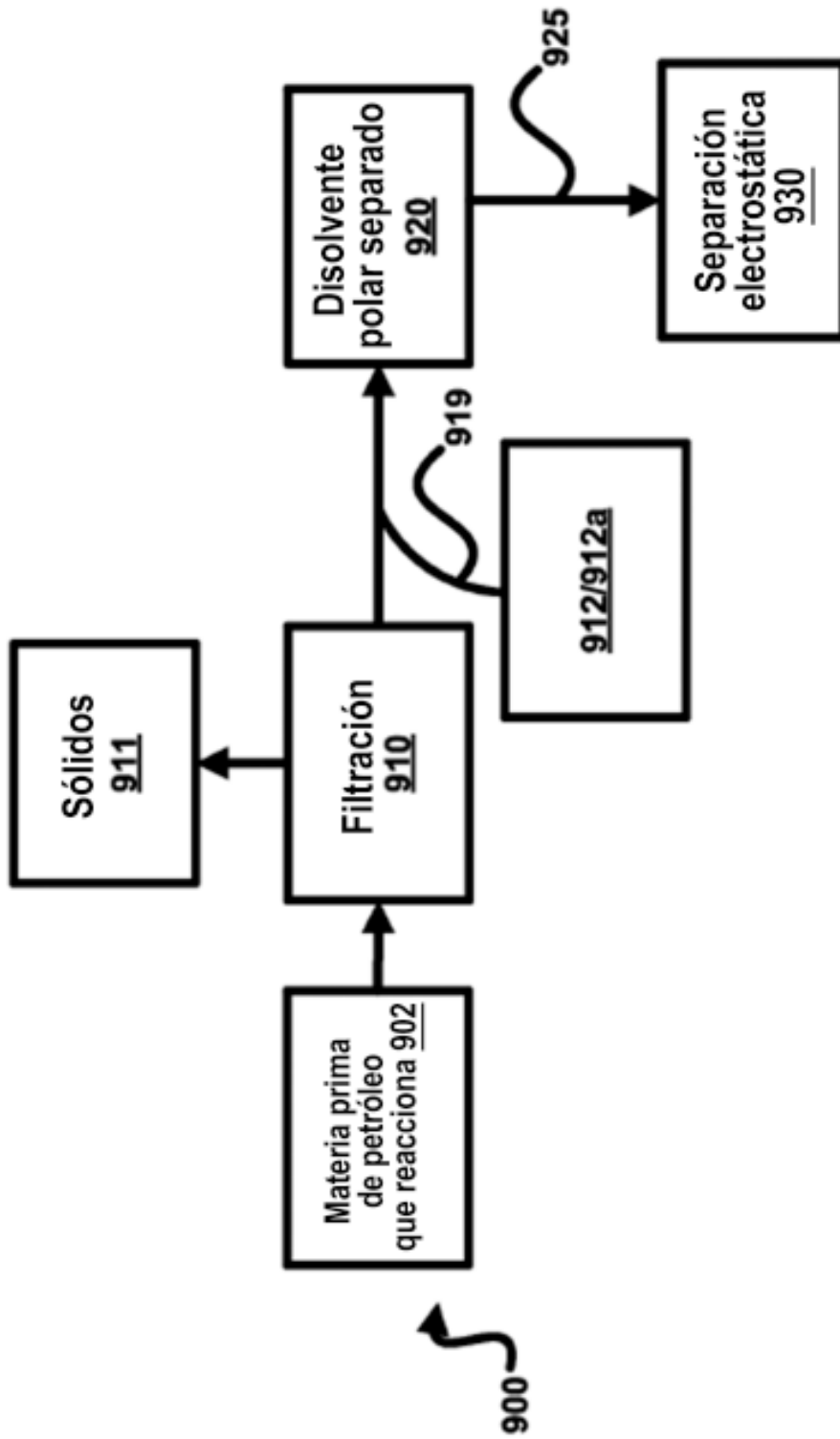


Figura 7