

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 477**

51 Int. Cl.:

C10G 19/00 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
C10G 17/00 (2006.01)
C10G 19/04 (2006.01)
C10G 27/06 (2006.01)
C10G 27/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2012** **PCT/US2012/023238**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012** **WO12106290**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012** **E 12740238 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 2670820**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos**

30 Prioridad:

31.01.2011 US 201113017861

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZHANG, TIEJUN;
HARDY, K., MICHAEL;
TURNER, KEITH V.;
BINCAZ, IGNACIO C. y
VARADI, TOM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 792 477 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

Procedimiento para el tratamiento de hidrocarburos

CAMPO DE INVENCION

- 5 La invención se refiere a un método para el tratamiento de hidrocarburos líquidos con el fin de convertir impurezas de carácter ácido, tales como mercaptanos, en compuestos de azufre menos olorosos. Más específicamente, estas impurezas se oxidan a aceites disulfuro poniendo en contacto el hidrocarburo en presencia de oxígeno con una solución de tratamiento acuosa que comprende un catalizador de metal quelado polivalente, un alcohol y un hidróxido de metal alcalino.

ANTECEDENTES

- 10 El tratamiento de hidrocarburos líquidos que contienen especies de carácter ácido no deseables tales como mercaptanos es conocido y puede llevarse a cabo utilizando ya sea un proceso de extracción o un proceso de conversión. Los procesos de conversión se conocen como procesos "edulcorantes" en los que una solución acuosa que contiene una mezcla de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, y un catalizador de metal quelado se pone en contacto con una corriente hidrocarbonada en presencia de un gas que contiene oxígeno. Se produce una reacción de oxidación que convierte los mercaptanos en aceites disulfuro, que permanecen en la fase de hidrocarburos durante una etapa posterior para separar el hidrocarburo de la solución acuosa. Estos procesos de edulcoración funcionan de manera efectiva en la alimentación de hidrocarburos ligeros con impurezas de mercaptano ligero.

- 20 El documento US 3.565.959 está dirigido a un procedimiento para oxidar mercaptanos convirtiéndolos en disulfuros por oxidación. En una primera etapa de dicho procedimiento se destila una fase de petróleo crudo y en una segunda etapa las fracciones que contienen mercaptanos se ponen en contacto con un agente oxidante tal como oxígeno o gases que contienen oxígeno en presencia de una solución de tratamiento. Esta solución de tratamiento comprende agua y un compuesto de polimetalo-ftalocianina obtenido al hacer reaccionar al menos una sal metálica de metales de hierro, cobre, cobalto, níquel, cromo, manganeso, zinc, vanadio y molibdeno con piromelitonitrilo o una mezcla de urea, y uno cualquiera de anhídrido piromelítico, ácido piromelítico o imida del ácido piromelítico.

- 25 El documento US 4.700.004 trata de un sistema catalítico que consiste esencialmente en una sal de cobalto de un ácido carboxílico, un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y un alcohol. Dicho sistema catalítico se ha empleado para oxidar un mercaptano a un disulfuro.

- 30 El documento US 5.961.819 enseña un procedimiento mejorado para separar azufre mercaptano de corrientes de destilado de hidrocarburos amargos en dos zonas de oxidación dentro de un recipiente de reacción. El primer tratamiento se produce en presencia de un haz de fibras y el tratamiento posterior sobre un lecho de catalizador de oxidación soportado. La mejora comprende mantener continuamente el lecho en contacto con un hidróxido de metal alcalino acuoso para mantener el catalizador en un estado cáustico humedecido sin interrumpir la operación del procedimiento.

- 35 Los procedimientos de extracción, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. N°s 6.860.999; 6.960.291; 7.014.751; y 7.029.573, requieren la transferencia de masas líquido-líquido de los mercaptanos desde el hidrocarburo a una solución acuosa en condiciones anaerobias, es decir, en ausencia sustancial de oxígeno añadido. Dichos procedimientos fueron especialmente efectivos para la separación de mercaptanos de alto peso molecular (C₄ y superiores) que típicamente están contenidos en las alimentaciones de hidrocarburos líquidos más pesados. La solución acuosa tiene preferiblemente dos fases en las que alquiflenoles, tales como cresoles (en forma de la sal de metal alcalino) se combinan con un catalizador de metal polivalente y un hidróxido de metal alcalino en una fase acuosa extractora y una fase del fondo acuosa más densa que es sustancialmente inmiscible en el extractante. Los alquiflenoles se utilizaron para mejorar la extracción de los mercaptanos más pesados. El catalizador metálico se incluye en la solución para minimizar el arrastre de la solución acuosa en el hidrocarburo tratado, particularmente a las viscosidades más altas encontradas a una concentración más alta de hidróxido de metal alcalino. Durante la mezcladura con una alimentación de hidrocarburos líquidos "amargos", los mercaptanos se extraen físicamente (no se convierten) en la fase acuosa extractora, y después de la separación se obtiene un producto hidrocarbonado mejorado que es sustancialmente más bajo que el contenido de mercaptano en la alimentación. La solución acuosa en fase extractora se envía luego a un proceso de oxidación en el que se añade un gas que contiene oxígeno y el catalizador metálico presente en la solución convierte los mercaptanos en disulfuros. Estos procedimientos de extracción basados en alquiflenol son más complicados y difíciles de poner en funcionamiento, principalmente debido a la necesidad de utilizar una solución de extracción acuosa de dos fases, o una composición de fase única ubicada en el límite de fases entre las regiones de una y dos fases.

Sigue existiendo la necesidad, por lo tanto, de nuevos procedimientos de tratamiento de hidrocarburos que minimicen la dificultad operativa y minimicen la necesidad de procedimientos secundarios para tratar contaminantes de azufre.

SUMARIO

5 La invención se define en las reivindicaciones adjuntas. La invención de sus autores está dirigida a un procedimiento mejorado de tratamiento de hidrocarburos líquidos que combina lo mejor de un procedimiento de endulzamiento convencional con el de los procedimientos de extracción más complicados. El procedimiento de los autores de la invención convierte (en contraposición a los extractos) mercaptanos, incluyendo mercaptanos de elevado peso molecular (C₄ y superior) en aceites disulfuro utilizando una solución de tratamiento acuosa y una reacción de oxidación. Los aceites disulfuro permanecen en la corriente separada de productos hidrocarbonados separada del procedimiento. Más específicamente, la invención de sus autores implica un procedimiento que comprende un método para tratar mercaptanos que contienen hidrocarburos, en que los hidrocarburos líquidos que contienen mercaptanos se combinan con un gas que contiene oxígeno para formar una corriente de alimentación. Esa alimentación se pone en contacto con una solución de tratamiento acuosa que comprende agua, hidróxido de metal alcalino, un catalizador de metal quelado polivalente y al menos un alcohol, preferiblemente con puntos de ebullición atmosférica de 100°C a 210°C, en un recipiente contactor, en que el catalizador y oxígeno se utilizan para convertir los mercaptanos a través de una reacción de oxidación en aceites disulfuro. La etapa de contacto forma una mezcla de producto que se dirige al menos a una zona de separación, en donde una corriente hidrocarbonada mejorada que contiene los aceites disulfuro se separa de la mezcla. La solución de tratamiento acuosa se recircula para tratar más hidrocarburos amargos, cuando es necesario, después de reponerse con catalizador de reconstitución y/u otros ingredientes de la solución de tratamiento.

En otra realización, la invención de sus autores implica un método de dos etapas para el tratamiento de un hidrocarburo que contiene mercaptanos, que comprende mezclar un hidrocarburo líquido con aire para formar una primera alimentación, a continuación, poner en contacto la primera alimentación en una primera etapa de contactor con una solución de tratamiento acuosa que comprende agua, hidróxido de metal alcalino, un catalizador de metal polivalente quelado y al menos un alcohol, preferiblemente con puntos de ebullición atmosféricos de 100°C a 210°C. La presencia del oxígeno del aire y el catalizador oxida la mayoría de los mercaptanos en la primera alimentación para disulfurar los aceites para formar una primera mezcla. Esta mezcla se deposita en una primera zona de separación en donde se separa una corriente hidrocarbonada mejorada que contiene los aceites disulfuro de la primera mezcla sedimentada. La corriente hidrocarbonada mejorada separada se mezcla luego con aire adicional para formar una segunda alimentación. Esta segunda alimentación se pone en contacto adicionalmente en un contactor de segunda etapa con una segunda corriente de la solución de tratamiento acuosa para oxidar los mercaptanos restantes a aceites disulfuro para formar una segunda mezcla. La segunda mezcla se deposita en una segunda zona de separación, en donde una segunda corriente hidrocarbonada mejorada que contiene los aceites disulfuro se separa y elimina del procedimiento en forma de una corriente de producto. Se pueden repetir pasos similares para la tercera y cuarta etapa, si es necesario.

Preferiblemente, las etapas de contacto se realizan utilizando un contactor que reduce el arrastre de fase acuosa. Dichos contactores están configurados para provocar poca o ninguna agitación. Uno de estos métodos de contacto emplea un aparato de transferencia de masas que comprende fibras alargadas sustancialmente continuas montadas en una cubierta. Las fibras se humedecen preferentemente con la solución de tratamiento acuosa y, en consecuencia, presentan una gran área superficial al hidrocarburo sin una dispersión sustancial de la fase acuosa en el hidrocarburo.

La composición de catalizador de la invención de sus autores es una solución de catalizador de metal polivalente quelado líquido. Catalizadores polivalentes incluyen, pero no se limitan a ftalocianinas metálicas, en las que el catión metálico se selecciona 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 de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 4000 ppm. El catalizador particular seleccionado puede incluirse durante la preparación de la solución de tratamiento y/o añadirse posteriormente a la solución en el lugar de su uso.

La solución acuosa de tratamiento de esta invención también incluye uno o más alcoholes que tienen puntos de ebullición atmosféricos de 80°C a 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. Cuando se mezcla con un hidróxido de metal alcalino, se forma una sal de metal alcalino del alcohol, preferiblemente en una concentración de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 % en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 35 % en peso. Un tipo de alcohol preferido es un alcohol aromático, que son compuestos representados por una fórmula

general de aril-OH. El arilo puede ser fenilo, tiofenilo, indolilo, tolilo, xililo y similares. Alcoholes aromáticos preferidos incluyen fenol, cresoles, xilenoles, metiletil fenoles, trimetil fenoles, naftoles, alquilnaftoles, tiofenoles, alquiltiofenoles y compuestos fenólicos similares. Los alcoholes no aromáticos pueden ser alcoholes primarios, secundarios o terciarios, incluidos metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, ciclohexanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-butanol.

5 También se puede utilizar una mezcla de diferentes alcoholes. Los alcoholes preferidos tienen un punto de ebullición atmosférico de aproximadamente 100°C a aproximadamente 210°C. Las sales de metales alcalinos preferidos de alcohol incluyen, pero no se limitan a ciclohexóxido de potasio, iso-propóxido de potasio, propilen glicóxido de dipotasio, cresilatos de potasio y mezclas de los mismos.

10 En la invención se incluyen uno o más ácidos carboxílicos. Dichos ácidos incluyen, pero no se limitan a ácidos grasos, ácidos nafténicos, aminoácidos, cetoácidos, alfa hidroxiaácidos, 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 aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 % en peso. En general, los ácidos carboxílicos pueden incluir ácidos alcanoicos y ácidos nafténicos, en que los ácidos alcanoicos están representados por R-COOH, en que R es un hidrógeno o un grupo alquilo que varía de CH₃- (es decir, ácido acético) a CH₃(CH₂)₁₈- (es decir, ácido araquídico). Los ácidos nafténicos son una mezcla de múltiples ácidos ciclopentilo y ciclohexilo carboxílicos, teniendo sus fracciones principales preferiblemente una cadena principal de carbonos de 9 a 20 carbonos. También se puede utilizar una mezcla de múltiples compuestos de ácido carboxílico como parte de la solución de tratamiento.

20 La solución de tratamiento acuosa de esta invención contiene un hidróxido de metal alcalino seleccionado de hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de rubidio (RbOH) e hidróxido de cesio (CsOH). El hidróxido de metal alcalino está presente en una concentración que es más que suficiente para asegurar que todos los alcoholes y ácidos carboxílicos formen sus correspondientes sales de metales alcalinos. Se prefieren hidróxido de sodio y especialmente hidróxido de potasio.

25 El contacto de la alimentación de hidrocarburos con la solución de tratamiento acuosa se puede lograr mediante cualquier dispositivo de mezcladura líquido-líquido, tal como torre compacta, bandeja de burbujas, recipiente agitado, reactor de flujo en pistón, etc. Preferiblemente, el contacto se realiza utilizando un contactor que logra una rápida transferencia de masas líquido-líquido sin causar dificultades para obtener una separación de fase rápida y limpia entre el hidrocarburo y la solución de tratamiento acuosa. Contactores de este tipo están configurados para provocar poca o ninguna agitación y reducir el arrastre de solución acuosa en el hidrocarburo. Uno de estos métodos de contacto emplea un aparato de transferencia de masas que comprende fibras alargadas sustancialmente continuas montadas en una cubierta. Las fibras se humedecen preferentemente mediante la solución de tratamiento acuosa para formar una película delgada sobre la superficie de las fibras y, en consecuencia, presentan una gran área superficial al hidrocarburo sin una dispersión sustancial de la fase acuosa en el hidrocarburo. La rápida transferencia de masas líquido-líquido está habilitada tanto por el área de superficie grande como por la funcionalidad de la solución acuosa, lo que a su vez permite que los mercaptanos se transfieran del hidrocarburo al contacto con la película delgada de la solución de tratamiento acuosa. Como se mencionó anteriormente, se pueden adoptar dos o más etapas de contacto con una solución de tratamiento acuosa para lograr un mayor grado de eficacia del tratamiento.

40 Cualquier número de alimentaciones de hidrocarburos con punto de ebullición de hasta aproximadamente 350°C puede ser tratado en el procedimiento de los autores de esta invención utilizando su solución de tratamiento acuosa, incluyendo, pero no limitado a, queroseno, combustible de aviación, diesel, nafta ligera y pesada. Otros materiales de alimentación pueden incluir el procesamiento directo o materiales craqueados o selectivamente hidrotratados, LPG, nafta, crudo, condensados de crudos y materiales similares. Aún otro material de alimentación posible que se puede utilizar en el procedimiento de esta invención incluiría el petróleo crudo, que varía desde el crudo sin procesar (es decir, sin tratar y obtenido directamente del suelo) hasta los crudos parcial o totalmente tratados que han sido desalados y/o deshidratados y/o desodorizados y mezclas de estos. Estos llamados crudos listos para el oleoducto o crudo listo para la refinería al final del transporte del oleoducto pueden utilizarse en este procedimiento como la alimentación de hidrocarburos líquidos. Por el método de la invención, los mercaptanos en petróleo crudo con 95 % en peso de puntos de ebullición de hasta 600°C se convierten en aceites disulfuro, antes de cualquier fraccionamiento.

Estas y otras realizaciones resultarán más evidentes a partir de la descripción detallada de la realización preferida contenida a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un diagrama de flujo de procedimiento para una posible realización de esta invención.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Tal como se ha mencionado, la presente invención implica tratar una corriente líquida de hidrocarburos amargos que contiene mercaptanos por un procedimiento de oxidación, en que los hidrocarburos se ponen en contacto con un gas que contiene oxígeno y se mezcla con una solución acuosa de tratamiento en un contactor para convertir los mercaptanos en aceites disulfuro, que permanecen en el hidrocarburo. Una corriente hidrocarbonada mejorada (que contiene los aceites disulfuro) se separa de la solución de tratamiento acuosa y se retira del procedimiento. En otra realización tal como se describe más completamente más adelante, el procedimiento incluye al menos dos etapas de contacto, oxidación y separación.

Los hidrocarburos tratados en el procedimiento de los autores de la invención son líquidos con un punto de ebullición de hasta aproximadamente 350°C y contienen especies de carácter ácido tales como mercaptanos. Hidrocarburos representativos incluyen el procesamiento directo o craqueado o selectivamente hidrotratado de uno o más condensados de gas natural, gas licuado de petróleo (LPG), butanos, butenos, corrientes de gasolina, combustibles para aviación, querosenos, diésel, naftas y similares. Un ejemplo de hidrocarburo es una nafta craqueada, tal como la nafta de FCC o la nafta de coque, que hierve en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 230°C. Dichas corrientes hidrocarbonadas pueden contener típicamente uno o más compuestos de mercaptano, tales como metil mercaptano, etil mercaptano, n-propil mercaptano, isopropil mercaptano, n-butil mercaptano, tiofenol y mercaptanos de mayor peso molecular. El compuesto mercaptano se representa frecuentemente con el símbolo RSH, en que R es alquilo o arilo normal o ramificado. El azufre mercaptano está presente en los hidrocarburos en una cantidad que varía de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 4000 ppm en peso, dependiendo de la corriente hidrocarbonada líquida a tratar. Los mercaptanos varían en peso molecular hacia arriba desde aproximadamente C₄ o C₅, y pueden estar presentes como cadena lineal, ramificada, o ambos. Tipos específicos de mercaptanos que pueden convertirse en material disulfuro mediante el procedimiento de oxidación de esta invención incluirán metil mercaptano, etil mercaptano, propil mercaptano, butil mercaptano, pentil mercaptano, hexil mercaptano, heptil mercaptano, octil mercaptano, nonil mercaptano, decil mercaptano, undecil mercaptano, dodecil mercaptano, tridecil mercaptano, tetradecil mercaptano, pentadecil mercaptano, hexadecil mercaptano, heptadecil mercaptano, octadecil mercaptano, nonadecil mercaptano, diversos mercaptobenzotiazoles, hidroximercaptanos, tales como mercaptoetanol, cisteína, mercaptanos aromáticos tales como tiofenol, isómeros de tiofenol sustituidos con metilo, isómeros de tiofenol sustituidos con etilo, isómeros de tiofenol sustituidos con propilo, etc.

En algunos casos, los hidrocarburos a tratar en el procedimiento de los autores de la invención han sido tratados con hidrógeno para separar las especies de azufre no deseadas y otros heteroátomos de nafta craqueada. Desafortunadamente, el sulfuro de hidrógeno formado durante el hidrotratamiento reacciona con olefinas para formar mercaptanos, a los que se alude como mercaptanos de reversión o recombinantes para distinguirlos de los mercaptanos presentes en la nafta craqueada conducida al hidrotratador. Mercaptanos de reversión generalmente tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 90 a aproximadamente 160 g/mol, y generalmente exceden el peso molecular de los mercaptanos formados durante el craqueo o coque de petróleo pesado, gasóleo y residuos, ya que estos varían típicamente en peso molecular de 48 a aproximadamente 76 g/mol. El alto peso molecular de los mercaptanos de reversión y la naturaleza ramificada de su componente hidrocarbonado los hace más difíciles de separar de la nafta utilizando la extracción cáustica convencional.

El procedimiento de oxidación mejorado de los autores de la invención utilizando una solución acuosa de tratamiento que contiene al menos un alcohol y un hidróxido de metal alcalino puede tratar una nafta hidrotratada que hierve en el intervalo de aproximadamente 55°C a aproximadamente 180°C y que contiene reversión de azufre mercaptano en una cantidad que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 ppm en peso, basado en el peso de la nafta hidrotratada. Del mismo modo, el procedimiento de los autores de la invención puede tratar un hidrocarburo hidrotratado selectivamente, es decir, uno que está más de 80 % en peso (más preferiblemente 90 % en peso y aún más preferiblemente 95 % en peso) desulfurado comparado con la alimentación del hidrotratador pero con más del 30% (más preferiblemente 50% y aún más preferiblemente 60%) de las olefinas retenidas en base a la cantidad de olefina en la alimentación del hidrotratador.

A diferencia de los procedimientos anteriores conocidos que utilizan una solución de tratamiento de dos fases en ausencia de oxígeno, el procedimiento de los autores de la invención utiliza una solución de tratamiento acuosa en

combinación con un gas que contiene oxígeno añadido que hace que los mercaptanos en la alimentación de hidrocarburos se oxiden en los aceites disulfuro, que permanecen en la fase de hidrocarburos. La solución de tratamiento puede prepararse añadiendo catalizador de ftalocianina metálica a una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino y al menos un alcohol. Otra solución de tratamiento preferida contiene, además, al menos un ácido carboxílico, tal como ácido nafténico o etilhexanoico.

La Figura 1 incluida en esta memoria ilustra esquemáticamente solo uno de los posibles esquemas de flujo de proceso útiles para realizar el procedimiento de conversión de compuestos de azufre encontrados en una corriente hidrocarbonada enseñada por la invención. El procedimiento de los autores de la invención se describirá en detalle junto con una descripción del esquema de flujo ilustrado. Sin embargo, antes de pasar a la figura en detalle, debe entenderse que, si bien la disposición particular de las operaciones unitarias que se muestran en la figura puede utilizarse para encubrir impurezas que contienen azufre en compuestos de azufre menos desagradables, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente modificar los esquemas de flujo para permitir la oxidación catalítica de compuestos de azufre en las corrientes de alimentación de hidrocarburos líquidos.

La Figura 1 muestra un procedimiento de dos etapas en el que una alimentación líquida de hidrocarburos que contiene mercaptanos 1 se mezcla con una corriente de gas 6 que contiene oxígeno, tal como aire. Esta mezcla 2 se alimenta luego al contactor 3, en donde la mezcla de aire/hidrocarburos se pone en contacto con la corriente 5, que contiene una solución de tratamiento acuosa de esta invención. El contacto entre la solución de tratamiento y el hidrocarburo es líquido-líquido y puede llevarse a cabo en equipos de contacto convencionales, tales como torre compacta, bandeja de burbujas, recipiente agitado, contacto de fibras, contactor de disco giratorio u otro aparato de contacto. Tal como se ilustra, se prefiere un contactor FIBER FILM® 3, vendido por Merichem Company. Dichos contactores se caracterizan por grandes áreas de superficie proporcionadas por una masa de cintas delgadas colgantes de metal u otros materiales contenidos en una cubierta vertical que permite la transferencia de masas de manera no dispersiva. Este tipo de contactores se describe en las patentes de EE.UU. N°s 3.997.829; 3.992.156; y 4.753.722. Si bien la temperatura y la presión de contacto pueden variar de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C y de 0 psig (0 bares) a aproximadamente 500 psig (34,47 bares), preferiblemente el contacto se produce a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C y una presión en el intervalo de aproximadamente 0 psig (0 bares) a aproximadamente 300 psig (20,68 bares). Cuando la alimentación de hidrocarburos tiene un punto de ebullición atmosférico bajo, pueden ser deseables presiones más altas durante el contacto para asegurar que el contacto con el hidrocarburo se produzca en la fase líquida.

Durante la etapa de contacto, los mercaptanos se oxidan a los aceites disulfuro que permanecen en última instancia en la fase de hidrocarburo. La mezcla de hidrocarburos y solución de tratamiento 7 sale del fondo del contactor 3 y se dirige a una primera zona de separación 4 en donde se deja que el hidrocarburo líquido que contiene los aceites disulfuro se separe de la solución de tratamiento acuosa mediante sedimentación por gravedad. El hidrocarburo líquido mejorado separado se separa a través de la tubería 8 y luego se combina con una segunda corriente de aire 9 para formar la corriente 10 que entra en un segundo contactor FIBER FILM® 11. La mezcla de aire/hidrocarburos en la corriente 10 se combina con una segunda corriente de solución de tratamiento 14. Las corrientes de solución de tratamiento 5 y 14 comprenden soluciones de tratamiento recicladas separadas de las zonas de separación 4 y 17 y la solución de tratamiento fresca de reposición 13 y el catalizador 15. Una porción de la solución de tratamiento se separa de la primera zona de separación 4 en forma de la corriente 19 para su eliminación y desde la segunda zona de separación 17 en forma de la corriente 21 a mezclar con la corriente 12. Cualesquiera mercaptanos restantes en el hidrocarburo se oxidan adicionalmente en el segundo contactor 11 a aceites disulfuro. La mezcla 20 se dirige desde el contactor 11 a la zona de separación 17 en donde una corriente hidrocarbonada del producto 18 que contiene los aceites disulfuro se separa del proceso.

La descripción anterior de las realizaciones específicas revelará tan completamente la naturaleza general de la invención que otros, aplicando el conocimiento actual, pueden fácilmente modificar y/o adaptar para diversas aplicaciones realizaciones específicas sin apartarse del concepto genérico, y por lo tanto dichas adaptaciones y modificaciones están destinadas a estar comprendidas dentro del significado e intervalo de equivalentes de las realizaciones descritas. Debe entenderse que la fraseología o terminología en esta memoria tiene el propósito de descripción y no de limitación.

Los diversos aspectos de la presente invención serán más completamente comprendidos y apreciados haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos no solo demuestran la interrelación entre la solución de tratamiento acuosa utilizada en el procedimiento enseñado por la invención y determinadas variables del procedimiento, sino también la efectividad significativamente mejorada de la presente invención en la reducción de las concentraciones de compuesto de azufre mercaptano en las corrientes de alimentación contaminadas, en comparación con procedimientos de la técnica anterior.

Ejemplos

Se proporcionan cuatro conjuntos de experimentos de comparación para demostrar la eficiencia del tratamiento potenciada de la solución de tratamiento acuosa de los autores de la invención. En el primer conjunto, soluciones cáusticas convencionales se utilizan para tratar un combustible de aviación amargo para endulzar. En el segundo conjunto, se demuestra que una realización de la presente solución de tratamiento mejora sustancialmente la eficiencia del tratamiento. En el tercer conjunto se utilizan cinco composiciones diferentes de la presente solución de tratamiento para tratar el combustible de aviación amargo para mostrar que la eficiencia del tratamiento se mejora sustancialmente al incluir un ácido carboxílico.

La eficiencia del tratamiento (es decir, edulcorante) de una solución de tratamiento se determinó experimentalmente en un reactor discontinuo de sobremesa de laboratorio. Se obtuvo una alimentación de combustible (es decir, edulcorante) de aviación amargo que tenía un punto de ebullición de 123°C a 343°C de una planta de refinería. A cada volumen de una solución de tratamiento acuosa en un reactor discontinuo se cargaron cinco volúmenes de este hidrocarburo amargo y se mezclaron los contenidos. El contenido del reactor se mantuvo a 38°C en presencia de oxígeno que excedía el requisito estequiométrico para la oxidación completa de mercaptanos en aceite disulfuro. Después de un período designado de tiempo de reacción, la fase hidrocarbonada se separó de la fase acuosa y se analizó para determinar su concentración de mercaptano. La concentración de mercaptano en función del tiempo de reacción se correlacionó con una ecuación de velocidad cinética para determinar la velocidad de oxidación constante.

La ventaja del comportamiento de las soluciones de tratamiento de ensayo está representada por un factor de mejora, *E*, que es sustancialmente mayor que 1. El factor de mejora se define como la relación de la constante de velocidad obtenida con una solución de tratamiento de los autores de la invención a la constante de velocidad obtenida con NaOH al 15 % en peso convencional en condiciones idénticas. En otras palabras, el factor de mejora representa el grado de mejora en el tratamiento de la eficiencia en relación con NaOH al 15 % en peso.

Ejemplos 1-3

En las tecnologías edulcorantes puestas en práctica comercialmente, solución de hidróxido de sodio se utiliza convencionalmente como la solución de tratamiento acuosa. La solución de hidróxido de potasio rara vez se utiliza para este fin. No obstante, se prepararon tres soluciones cáusticas que contenían NaOH al 15 % en peso, KOH al 22 % en peso de KOH y KOH al 35 % en peso, respectivamente. Cada una de las soluciones se añadió con la misma concentración de un catalizador de ftalocianina de cobalto y se testó para tratar una muestra de queroseno amargo que contenía 38 ppm en peso de azufre mercaptano. Los resultados de los factores de mejora, *E*, se enumeran en la Tabla 1. El catalizador de ftalocianina de cobalto es comercializado por Merichem.

Por definición, la solución de NaOH al 15 % en peso tiene un factor de mejora, *E*, de 1,0. La Tabla 1 ilustra que la solución de tratamiento con KOH al 22 % en peso no cambió el factor de mejora y ofrece esencialmente la misma eficacia de tratamiento que la solución de NaOH al 15 % en peso. El aumento de la resistencia cáustica a KOH al 35 % en peso produjo una ligera mejora del factor de mejora a 3,5, lo que indica que una solución de KOH más concentrada, en cierta medida, mejora la eficiencia del tratamiento en comparación con NaOH al 15 % en peso.

Tabla 1

Ejemplo	Solución acuosa	Factor de Mejora, <i>E</i>
Ejemplo 1	NaOH al 15 % en peso	1,0 *
Ejemplo 2	KOH al 22 % en peso	1,0 **
Ejemplo 3	KOH al 35 % en peso	3,5 **
* Por definición; ** Relativo a NaOH al 15 % en peso.		

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra la ventaja de una solución acuosa de esta invención que contiene un catalizador polivalente, un alcohol aromático y un hidróxido de metal alcalino. Se mezclaron a fondo 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 36,8 gramos de cresol y 37,2 gramos de agua. La solución resultante contenía cresilato de potasio al 24,9 % en peso e hidróxido de potasio libre al 18,6 % en peso. A esta solución acuosa se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto.

La solución de tratamiento tal como se preparó anteriormente fue testada para el tratamiento de una muestra de combustible de aviación amargo que contenía aproximadamente 38 ppm en peso de azufre mercaptano y se calcularon los factores de mejora y se reseñan en la Tabla 2.

Tabla 2

- 5 En el Ejemplo 4, el Factor de Mejora, E es 15,3

La Tabla 2 demuestra que la solución de tratamiento acuosa de los autores de la invención proporciona un factor de mejora de 15,3. En otras palabras, el endulzamiento del combustible para aviación es 15 veces más rápido cuando se trata con la solución acuosa de esta invención en comparación con NaOH al 15 % en peso.

Ejemplos 5-9

- 10 Estos ejemplos demuestran que la eficacia de las soluciones de tratamiento de esta invención se mejora además sustancialmente mediante la inclusión de un ácido carboxílico en presencia de un alcohol. Ácido nafténico y ácido etilhexanoico son ejemplos de ácidos carboxílicos. Ciclohexanol, isopropanol, propilenglicol y alquilfenol son ejemplos de alcoholes de este tipo.

- 15 **Ejemplo 5** - 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 34,2 gramos de ciclohexanol, 34,2 gramos de ácido nafténico y 5,6 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía ciclohexóxido de potasio al 23,6 % en peso, hidróxido de potasio libre al 13,5 % en peso y naftenato de potasio al 20,6 % en peso. A esta solución se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto.

- 20 **Ejemplo 6** - 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 20,4 gramos de iso-propanol, 34,2 gramos de ácido nafténico y 19,3 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía iso-propóxido de potasio al 16,7 % en peso, hidróxido de potasio libre al 13,5 % en peso y naftenato de potasio al 20,6 % en peso. A esta solución se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto.

- 25 **Ejemplo 7** - 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 26,0 gramos de propilenglicol, 34,2 gramos de ácido nafténico, y 13,9 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía propilen glicóxido de dipotasio al 25,9 en peso %, hidróxido de potasio libre al 13,5 en peso % y naftenato de potasio al 20,6 % en peso. Se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto a la solución.

- 30 **Ejemplo 8** - 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 36,8 gramos de un ácido cresílico mixto que contenía 23 % en peso de fenol, 49 % en peso de cresoles, 17 % en peso de xilenoles, 7 % en peso de etilfenoles y 3 % en peso de trimetilfenol, 34,2 gramos de ácido nafténico y 3,0 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía cresilatos de potasio al 24,9 % en peso, hidróxido de potasio libre al 13,5 % en peso y naftenato de potasio al 20,6 % en peso. Se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto a la solución.

- Ejemplo 9** - 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 36,8 gramos de cresol, 26,4 gramos de ácido etilhexanoico y 10,8 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía cresilato de potasio al 24,9 % en peso, hidróxido de potasio libre al 13,5 % en peso y etilhexanoato de potasio al 16,7 % en peso. Se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto a la solución.

- 35 Las soluciones de tratamiento acuosas de los Ejemplos 5 a 9 fueron testados individualmente con una muestra de combustible de aviación amargo que contenía aproximadamente 38 ppm en peso de azufre mercaptano. Los resultados de los factores de mejora se enumeran en la Tabla 3. Como muestra claramente la Tabla 3, las soluciones de tratamiento acuosas de los autores de la invención proporcionan factores de mejora de 33,6 a 75,7. En otras palabras, en comparación con NaOH al 15 % en peso, el endulzamiento del combustible de aviación es de 34 a 76 más rápido cuando se trata con las soluciones de tratamiento de los autores de la invención en comparación con NaOH al 15 % en peso.
- 40

Tabla 3

Ejemplo	Factor de mejora, <i>E</i>
Ejemplo 5	51,1
Ejemplo 6	42,0
Ejemplo 7	71,5
Ejemplo 8	75,7
Ejemplo 9	33,6

Ejemplos 10-11

El papel esencial de alcohol e hidróxido de metal alcalino en las soluciones de tratamiento acuosas de esta invención se muestra en los Ejemplos 10 a 11.

Ejemplo 10 - 117,3 gramos de hidróxido de amonio al 30%, 36,8 gramos de cresol, 34,2 gramos de ácido nafténico y 10,9 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía cresilato de amonio al 21,3 % en peso, hidróxido de amonio libre al 8,4 % en peso y naftenato de amonio al 18,7 % en peso. Se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto a la solución.

Ejemplo 11 - 125,2 gramos de hidróxido de potasio al 45%, 34,2 gramos de ácido nafténico y 39,8 gramos de agua se mezclaron a fondo. La solución resultante contenía hidróxido de potasio libre al 23,0 % en peso y naftenato de potasio al 20,6 % en peso. Se añadieron 0,80 gramos de catalizador de ftalocianina de cobalto a la solución.

Las soluciones de los Ejemplos 10 a 11 se testaron de forma individual para el tratamiento de una muestra de combustible de aviación amargo que contenía aproximadamente 38 ppm en peso de azufre mercaptano. Los resultados de los factores de mejora se enumeran en la Tabla 4. La Tabla 4 ilustra que una sustitución de hidróxido de metal alcalino con hidróxido de amonio (Ejemplo 10) o la ausencia de alcohol (Ejemplo 11) da como resultado una gran pérdida de la eficacia del tratamiento, con la disminución de los factores de mejora a 0,7 y 5,1, respectivamente. Esto está en acusado contraste con los factores de mejora de 33,6 a 75,7 para las soluciones de tratamiento acuoso de esta invención tal como se presenta en la Tabla 3.

Tabla 4

Ejemplo	Factor de mejora, <i>E</i>
Ejemplo 10	0,7
Ejemplo 11	5,1

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra la ejecución de tratar un combustible de aviación amargo utilizando una solución acuosa de esta invención en un contactor a escala piloto FIBER FILM® en comparación con solución de NaOH convencional al 15 % en peso. El contactor FIBER FILM® es un dispositivo de transferencia de masas líquido-líquido no dispersivo patentado, inventado y comercializado por Merichem como lo indican múltiples patentes estadounidenses. El combustible de aviación amargo contenía 26 ppm en peso de mercaptano amargo. Cuando se utilizó NaOH al 15 % en peso de NaOH convencional, el combustible de aviación se trató con 18 ppm en peso de azufre mercaptano o una reducción del 31%. Por el contrario, cuando se utilizó una solución de tratamiento acuosa de esta invención, el combustible de aviación se trató con 2 ppm en peso de azufre mercaptano o una reducción del 92%.

Los medios, materiales y pasos para llevar a cabo diversas funciones descritas pueden adoptar una diversidad de formas alternativas sin apartarse de la invención. Por lo tanto, las expresiones "significa de ..." y "significa para ...", o cualquier lenguaje de paso del método como se puede encontrar en la memoria descriptiva anterior o en las siguientes reivindicaciones, seguidas de una declaración funcional, tienen la intención de definir y cubrir cualquier elemento o estructura estructural, físico, químico o eléctrico, o cualquier paso del método, que puede existir ahora o en el futuro que lleve a cabo la función mencionada, sea o no exactamente equivalente a la realización o realizaciones descritas en la memoria descriptiva anterior, es decir, se pueden utilizar otros medios o pasos para llevar a cabo la misma función; y se pretende que dichas expresiones tengan su interpretación más amplia dentro de los términos de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un hidrocarburo que contiene mercaptanos, que comprende

- (a) poner en contacto una alimentación de petróleo crudo que contiene mercaptanos en presencia de oxígeno en un contactor con una solución de tratamiento que comprende agua, hidróxido de metal alcalino, un catalizador de metal polivalente quelado, al menos un ácido carboxílico, en el que los ácidos carboxílicos están presentes en la solución de tratamiento en el intervalo de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 40 % en peso como sus sales de metales alcalinos, y al menos un alcohol presente como su sal de metal alcalino;
- (b) oxidar los mercaptanos a aceite disulfuro en el contactor; y
- (c) recuperar el petróleo crudo y el aceite disulfuro como un producto de petróleo crudo mejorado.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el alcohol utilizado para formar su sal de metal alcalino tiene un punto de ebullición atmosférico de 80°C a 225°C o en el que el alcohol está presente en la solución a una concentración en el intervalo de aproximadamente 5 a alrededor de 40 % en peso como su sal de metal alcalino o en el que la sal de metal alcalino del alcohol se selecciona del grupo que consiste en ciclohexóxido de potasio, iso-propóxido de potasio, propilen glicóxido de dipotasio, alquilfenolatos de potasio y mezclas de los mismos o en el que los alcoholes se seleccionan del grupo que consiste en ciclohexanol, iso-propoanol, alquilfenoles, propilenglicol y mezclas de los mismos.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador de metal polivalente quelado es ftalocianina de cobalto o en el que el catalizador de metal polivalente quelado es ftalocianina de hierro o en el que el catalizador está presente en la solución de tratamiento en una cantidad que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000 ppm en peso, basado en el peso de la solución de tratamiento.

4. El método de la reivindicación 1, en el que la alimentación se mezcla con una fuente de oxígeno antes del contacto con la solución de tratamiento.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el oxígeno está presente a un nivel que es aproximadamente igual o superior al requisito estequiométrico para la oxidación completa de mercaptanos en aceite disulfuro.

6. El método de la reivindicación 1, en el que el oxígeno está presente como un gas que contiene oxígeno que contiene 1 a 100% de oxígeno en volumen.

7. El método de la reivindicación 6, en el que el gas oxígeno es aire.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el producto de petróleo crudo mejorado se pone en contacto en un contactor de segunda etapa en presencia de oxígeno con una solución de agua, hidróxido de metal alcalino, un catalizador de metal polivalente quelado y al menos un alcohol presente como su sal de metal alcalino; y luego se separa una segunda corriente de un hidrocarburo de petróleo crudo del contactor de la segunda etapa.

9. El método de la reivindicación 8, en el que las fibras se seleccionan del grupo de fibras porosas, fibras no porosas y mezclas de las mismas.

10. El método de la reivindicación 1, en el que el contacto de la alimentación con la solución de tratamiento forma una mezcla que fluye sobre y a lo largo de las fibras.

11. El método de la reivindicación 10, en el que la mezcla fluye actualmente sobre las fibras o en el que las fibras se seleccionan del grupo que consiste en fibras metálicas, fibras poliméricas, fibras carbonosas y mezclas de las mismas.

12. El método de la reivindicación 1, en el que la solución de tratamiento contiene aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso de sales disueltas de metales alcalinos de alcoholes, aproximadamente 10 a aproximadamente 10.000 ppm en peso de catalizador disuelto, aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso de hidróxido de metal alcalino disuelto y agua como resto, o en el que la corriente separada de petróleo crudo mejorado que contiene aceite disulfuro se pone en contacto con una corriente acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino o en donde los ácidos nafténicos contienen una mezcla de múltiples ácidos ciclopentil y ciclohexil carboxílicos con sus fracciones principales que tienen preferiblemente una cadena principal de carbonos de 9 a 20 carbonos o en el que el ácido carboxílico es ácido etilhexanoico o en el que los mercaptanos oxidados, el petróleo crudo y la solución de tratamiento se dirigen a una zona de separación y se deja que se separen para obtener el producto de petróleo crudo mejorado y recuperar la solución de tratamiento.

13. El método de la reivindicación 1, en el que los alcoholes se seleccionan del grupo consistente en ciclohexanol, isopropanol, alquilfenoles, propilenglicol y mezclas de los mismos.

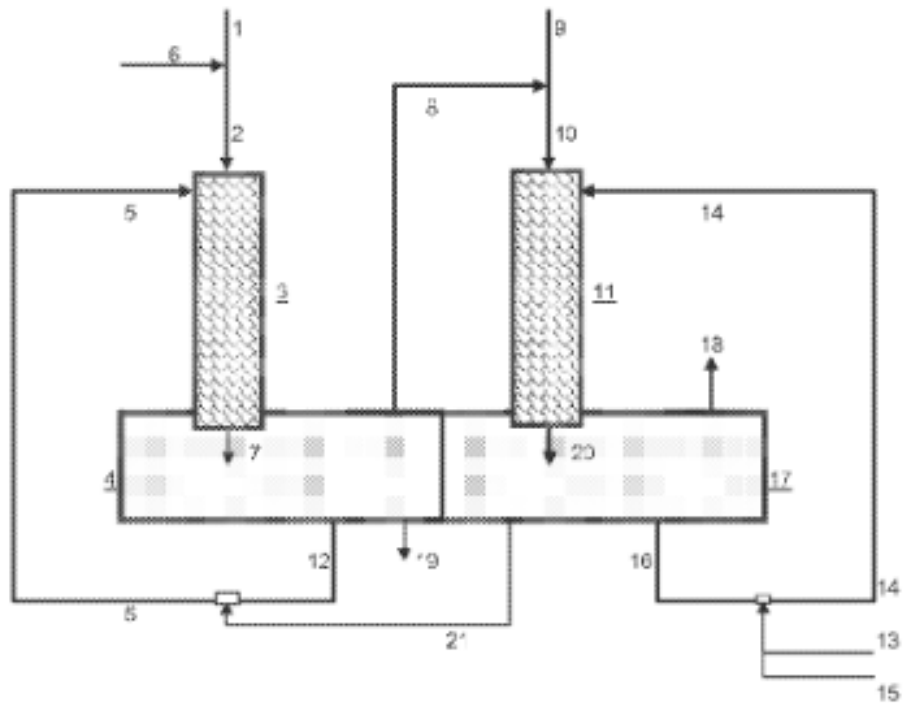


FIG. 1