República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0606792-1 B1**

(22) Data do Depósito: 15/02/2006

(45) Data de Concessão: 29/03/2016

(RPI 2360)

(54) Título: PROCESSOS PARA REMOÇÃO, POR OXIDAÇÃO, DE MERCAPTANOS CONTIDOS EM HIDROCARBONETOS E PARA A OXIDAÇÃO A SULFETOS E DISSULFETOS DE MERCAPTANOS CONTIDOS EM HIDROCARBONETOS

(51) Int.Cl.: C10G 27/00; C10G 27/04; C10L 3/10; B01J 27/199; C07C 319/24

(30) Prioridade Unionista: 03/03/2005 IT MI2005A000322

(73) Titular(es): ENI S.P.A

(72) Inventor(es): PAOLO POLLESEL, ALBERTO DE ANGELIS

"PROCESSOS PARA REMOÇÃO, POR OXIDAÇÃO, DE MERCAPTANOS CONTIDOS EM HIDROCARBONETOS E PARA A OXIDAÇÃO A SULFETOS E DISSULFETOS DE MERCAPTANOS CONTIDOS EM HIDROCARBONETOS"

A presente invenção está relacionada a processo para remoção, por oxidação, de mercaptanos contidos em hidrocarbonetos.

Mais especificamente, a presente invenção está relacionada a processo para a oxidação de mercaptanos contidos em frações de hidrocarbonetos ou em gás natural ou associado (proveniente de campo de petróleo).

Ainda mais especificamente, a presente invenção está relacionada a processo para remoção de mercaptanos contidos em gás natural ou associado (daqui por diante ambos definidos como gás natural).

Os mercaptanos são compostos orgânicos contendo enxofre e que se acham com freqüência presentes no gás natural, no gás associado e em frações de hidrocarbonetos líquidos tais como combustíveis, querosene, óleo diesel, etc. Os mercaptanos são caracterizados pela presença de enxofre na forma de um grupo –SH e descritos pela fórmula geral R-SH, onde R pode ser ou um grupo alifático, ou um grupo aromático. Os mercaptanos precisam ser removidos ou convertidos a outros compostos, uma vez que eles possuem um odor desagradável, são tóxicos e podem causar problemas significativos de corrosão.

Existem substancialmente dois tipos de processos para a eliminação de mercaptanos: processos nos quais os mercaptanos são convertidos aos dissulfetos correspondentes (processos de extração e adoçamento) e processos nos quais os mercaptanos são eliminados por reações irreversíveis com compostos inorgânicos, em geral (métodos de esgotamento).

Os primeiros tipos de processo são usados para a eliminação

de quantidades consideráveis de mercaptanos de hidrocarbonetos de 200 kg por dia de enxofre equivalente até 30 toneladas ou mais. Os métodos por esgotamento, por outro lado, são aplicados para eliminar, de correntes gasosas ou líquidas, os mercaptanos, caso estejam presentes em quantidades mais baixas que 200 kg, de enxofre equivalente.

Os processos de extração e adoçamento são mais importantes do ponto de vista de impacto econômico, e são portanto aqueles nos quais é maior o interesse em melhorar as características do sistema.

Os processos de extração, nos quais os mercaptanos mais leves são extraídos de uma corrente gasosa e separados pela conversão dos mesmos a dissulfetos, e os processos de adoçamento, nos quais os mercaptanos são oxidados a dissulfetos (que permanecem no líquido adoçado), são conduzidos em meios fortemente alcalinos. Na realidade, para uma corrida efetiva do processo, é usada soda cáustica em concentrações que variam de 10 a 14 %, sendo conduzida também uma pré-lavagem para a remoção do sulfeto de hidrogênio e outros compostos ácidos possivelmente presentes no fluido a ser tratado.

O principal aspecto crítico deste tipo de processo consiste portanto no fato de que, no final do tratamento para remoção de mercaptanos, se acham presentes grandes quantidades de soda cáustica, contaminada por compostos de enxofre, cujo descarte representa um problema tanto do ponto de vista econômico como ecológico.

Deverá ser portanto, em conseqüência, extremamente útil tornar disponível um processo que não venha a requerer uma pré-lavagem com soluções fortemente alcalinas, usando uma solução ácida que possa ser facilmente reciclada ao final de cada ciclo catalítico.

Os Requerentes verificaram agora, e isto forma um objeto da presente invenção, melhor definido nas reivindicações anexas no final, ser possível levar a efeito vantajosamente a reação de oxidação de mercaptanos

até os correspondentes sulfetos, com uma solução de ferro trivalente na presença de uma quantidade modesta de um hetero-poliácido que possua propriedades redox. Desta maneira, o ferro é capaz de oxidar efetivamente o mercaptano a sulfeto, podendo ser facilmente reoxidado pelo oxigênio do ar, devido à presença do hetero-poliácido.

A solução aquosa de ferro e o hetero-poliácido podem ser reciclados de forma conveniente e usados para diferentes ciclos de reação/regeneração subseqüentes.

O sistema acima descrito pode ser dissolvido em uma solução aquosa e é preferivelmente aplicado na remoção de mercaptanos de correntes gasosas tais como, por exemplo, gás natural, e similares, ou pode ser suportado em veículos apropriados, tais como carvões ativados, por exemplo, e ser usado para a remoção de mercaptanos de frações líquidas de hidrocarbonetos.

A condução da reação em pH ácido, na presença do hetero-poliácido, apresenta numerosas vantagens, sendo as mais específicas:

a) uma pré-lavagem da corrente a ser tratada não é requerida, evitando deste modo o consumo de produtos químicos (NaOH) devido à reação dos compostos ácidos presentes com a soda, tais como sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono (nas correntes gasosas) ou ácidos naftênicos no caso de frações líquidas;

b) uma vez que a reação não é levada a efeito em um ambiente alcalino, ela não consume produtos cáusticos (por carbonatação);

c) não existe o problema de descarte de soluções alcalinas contaminadas com produtos baseados em enxofre, problema esse que apresenta fortes implicações tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

Os hetero-poliácidos que são ativos na promoção da oxidação de ferro reduzido são principalmente hetero-poliácidos que possuem

propriedades redox, tais como, por exemplo, aqueles descritos pela fórmula geral (I):

$$H_n X V_y M_{(12-y)} O_{40} \qquad (I)$$

onde n é um número inteiro que varia de 3 a 6 e é igual a 3+y, X é um elemento selecionado de P, Si, As, B, Ge, y é um número inteiro que varia de 1 a 3, e M consiste de Mo ou W.

A presença do hetero-poliácido em solução permite uma fácil, completa e rápida re-oxidação da solução reduzida de sais de ferro, os quais na ausência do hetero-poliácido são re-oxidados somente parcialmente pelo ar ou oxigênio, e com uma cinética extremamente lenta.

Em uma aplicação particular, o hetero-poliácido é usado na forma sólida.

Os exemplos possíveis de formas sólidas insolúveis em água são:

1) parcial ou completa salificação com metais cujos sais são insolúveis, tais como, por exemplo, césio, potássio, ou com amônio, preparada de acordo com o método descrito na literatura por A. Corma et al., no J. of Catal., 1996, vol. 164, 422-432; prata, preparada de acordo com o método descrito na literatura por J.B. Moffat et al., no Cat. Lett., 1998, vol. 55, 183-188; tálio (I), preparada de acordo com o método descrito na literatura por J.B. Moffat et al., no J. of Catal., 1998, vol. 177, 335-342;
2) suporte e imobilização em sílica, de acordo com a literatura, como por exemplo, Y. Izumi et al., Appl. Catal. A, 1999, vol. 181, 277-282;
3) suporte e imobilização em peneiras moleculares mesoporosas tais como HMS e MCM-41, de acordo com o que se acha descrito na literatura, como por exemplo, por W. Chu et al., no Cat. Lett., 1996, vol. 42, 201-208;

4) suporte e imobilização em carvão ativado, de acordo com o que se acha descrito na literatura, como por exemplo, por M.E. Chimienti et al., no Appl. Catal. A, 2001, vol. 208, 7-19.

Na forma sólida e insolúvel em água, o hetero-poliácido pode ser usado em um reator em suspensão, onde o sólido fica dispersado no líquido de processo, ou em um reator de leito fixo. Em ambas aplicações o catalisador é formado, de modo apropriado, por exemplo, como micro-esferas para o reator em suspensão, ou como pelotas para o reator de leito fixo, de acordo com as tecnologias conhecidas.

No caso de uso na forma sólida, insolúvel em água, o hetero-poliácido permanece confinado no reator de oxidação somente.

Foi verificado de forma surpreendente que a reação de oxidação dos mercaptanos a dissulfetos, na presença de hetero-poliácidos, pode ser levada a efeito vantajosamente sem a solução do ferro trivalente, quando os próprios hetero-poliácidos contêm, em vez do hetero-elemento X, um metal capaz de exercer propriedades redox, tais como, por exemplo, um hetero-poliácido genérico possuindo a fórmula (II):

$$H_n\ Me\ M_{12}\ O_{40} \qquad (I)$$

onde n é um número inteiro que varia de 2 a 7, Me pode ser Fe, Co, Mn ou Cu, ao passo que M consiste de Mo ou W.

Neste caso é o metal Me, no centro da estrutura hetero-poliácida, que oxida o mercaptano a dissulfeto e que fica reduzido a um estado de oxidação mais baixo que o estado inicial. O metal Me é então novamente oxidado para o estado de oxidação inicial simplesmente borbulhando ar dentro da solução de reação, após separar por filtração o enxofre produzido.

Alguns exemplos ilustrativos e não-limitantes são proporcionados para um melhor entendimento da presente invenção e para sua forma de realização.

Exemplo 1: Síntese do ácido $H_4PVMo_{11}O_{40}$

1,22 g de meta-vanadato de sódio (igual a 0,01 moles) e 3,58 g de $Na_2HPO.12H_2O$ (igual a 0,01 moles) são dissolvidos em 100 ml de água destilada e, para finalizar, 26,61 g de $Na_2MoO_4.2H_2O$ (igual a 0,11 moles) são adicionados em seguida. 20 g de ácido nítrico a 60 % são finalmente adicionados a esta solução, obtendo a condensação do hetero-poliácido, que é revelado pela formação de uma coloração vermelha escura. A solução é levada a um pequeno volume até que inicia a se cristalizar, sendo então adicionados ácido sulfúrico 2N e etil éter, em volumes iguais, aplicando o método Drechsel (ver "Handbook of preparative inorganic chemistry", por G. Brauer, Academic Press, Nova York, 1965), extraindo o hetero-poliácido na forma de um complexo, com etil éter.

Pela evaporação do éter o hetero-poliácido $H_4PVMo_{11}O_{40}$ é obtido, na forma de cristais cor de laranja. O espectro de raios-X deste composto corresponde perfeitamente àquele especificado na literatura (O. Akba et al., Synth. React. Inorg. Met-org. Chem., 27(9), 1399-1415 (1997)).

Exemplo 2: Síntese do ácido $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$

7,32 g de meta-vanadato de sódio (igual a 0,06 moles) e 3,58 g de $Na_2HPO.12H_2O$ (igual a 0,01 moles) são dissolvidos em 100 ml de água destilada e, para finalizar, 24,19 g de $Na_2MoO_4.2H_2O$ (igual a 0,1 moles) são adicionados em seguida. 20 g de ácido nítrico a 60 % são finalmente adicionados a esta solução, obtendo a condensação do hetero-poliácido, o qual é revelado pela formação de uma coloração vermelha escura. A solução é levada a um pequeno volume até que inicia a se cristalizar, sendo então adicionados ácido sulfúrico 2N e etil éter, em volumes iguais, aplicando o método Drechsel (ver "Handbook of preparative inorganic chemistry", por G. Brauer, Academic Press, Nova York, 1965), extraindo o hetero-poliácido na forma de um complexo, com etil éter.

Pela evaporação do éter o hetero-poliácido $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ é

obtido, na forma de cristais cor de laranja. O espectro de raios-X deste composto corresponde perfeitamente àquele especificado na literatura (O. Akba et al., Synth. React. Inorg. Met-org. Chem., 27(9), 1399-1415 (1997)).

Exemplo 3: Síntese do ácido $H_6PV_3Mo_9O_{40}$

14,64 g de meta-vanadato de sódio (igual a 0,12 moles) e 7,16 g de $Na_2HPO.12H_2O$ (igual a 0,02 moles) são dissolvidos em 200 ml de água destilada e, para finalizar, 21,76 g de $Na_2MoO_4.2H_2O$ (igual a 0,09 moles) são adicionados em seguida. 40 g de ácido nítrico a 60 % são finalmente adicionados a esta solução, obtendo a condensação do hetero-poliácido, o qual é revelado pela formação de uma coloração vermelha escura. A solução é levada a um pequeno volume até que inicia a se cristalizar, sendo então adicionados ácido sulfúrico 2N e etil éter, em volumes iguais, aplicando o método Drechsel (ver "Handbook of preparative inorganic chemistry", por G. Brauer, Academic Press, Nova York, 1965), extraindo o hetero-poliácido na forma de um complexo, com etil éter.

Pela evaporação do éter o hetero-poliácido $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ é obtido, na forma de cristais vermelho escuro. O espectro de raios-X deste composto corresponde perfeitamente àquele especificado na literatura (O. Akba et al., Synth. React. Inorg. Met-org. Chem., 27(9), 1399-1415 (1997)).

Exemplo 4: Síntese do ácido $H_6PV_3W_9O_{40}$

14,64 g de meta-vanadato de sódio (igual a 0,12 moles) e 7,16 g de $Na_2HPO.12H_2O$ (igual a 0,02 moles) são dissolvidos em 200 ml de água destilada e, para finalizar, 29,70 g de $Na_2WO_4.2H_2O$ (igual a 0,09 moles) são adicionados em seguida. 40 g de ácido nítrico a 60 % são finalmente adicionados a esta solução, obtendo a condensação do hetero-poliácido, o qual é revelado pela formação de uma coloração vermelha escura. A solução é levada a um pequeno volume até que inicia a se cristalizar, sendo então adicionados ácido sulfúrico 2N e etil éter, em volumes iguais, aplicando o método Drechsel (ver "Handbook of preparative inorganic chemistry", por G.

Brauer, Academic Press, Nova York, 1965), extraindo o hetero-poliácido na forma de um complexo, com etil éter.

Pela evaporação do éter o hetero-poliácido $H_6PV_3W_9O_{40}$ é obtido, na forma de cristais vermelho escuro. O espectro de raios-X deste composto corresponde perfeitamente àquele especificado na literatura (O. Akba et al., Synth. React. Inorg. Met-org. Chem., 27(9), 1399-1415 (1997)).

Exemplo 5: Síntese do catalisador à base de hetero-poliácido e suportado em carvão ativado

Uma amostra de carvão ativado igual a 20 g é primeiro lavada com HCl 0,1 N, em seguida com NaOH 0,1 N e finalmente com água destilada até a neutralidade da água. A amostra de carvão ativado é então colocada em suspensão em uma solução de ácido nítrico a 10 % em peso e em seguida deixada em refluxo por três horas, com a finalidade de eliminar as espécies oxidáveis presentes na superfície do carvão. A amostra é então lavada com água destilada até a neutralidade e secada a 150° C por 12 horas.

10 g da amostra do carvão ativado assim obtida são tratados com 100 ml de etil álcool absoluto no qual são dissolvidos 10 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e 10 g de $H_6PV_3W_9O_{40}$. A suspensão é agitada por 3 horas na temperatura ambiente, filtrada em um septo de vidro poroso e lavada com etil álcool anidro. O catalisador assim obtido é secado a 150° C, por 12 horas.

Exemplo 6: Oxidação de t-butil-mercaptano com uma solução de ferro trivalente e $H_6PV_3W_9O_{40}$

Os testes foram levados a efeito dissolvendo 5,42 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (0,0134 moles) e 5,42 g de $H_6PV_3W_9O_{40}$ (0,00195 moles) em 500 ml de água destilada, com uma relação molar de Fe/HPA igual a 6,9/1. 1,21 g de t-butil-mercaptano (0,0134 moles) são adicionados a esta solução límpida de cor laranja, simulando deste modo o fluxo de uma corrente gasosa contendo mercaptanos em uma solução aquosa de hetero-poliácido e sal férrico. Este mercaptano é selecionado uma vez que ele é particularmente

difícil de ser oxidado ao dissulfeto correspondente. O reator é fechado e levado a uma temperatura de 40° C.

A mistura é agitada por seis horas, resfriada para 10° C para evitar uma possível perda de mercaptano (ponto de ebulição de 62° C), sendo adicionados então 50 ml de tolueno. A mistura é vertida em um funil de separação e a fase orgânica extraída, a qual é analisada por meio de cromatografia gasosa.

Uma conversão de 80 % do t-butil-mercaptano é obtida, e com uma seletividade de 53 % para di-terc-butil-dissulfeto e 47 % para di-terc-butil-dissulfeto, respectivamente.

Exemplo 7: Oxidação de t-butil-mercaptano com uma solução de ferro trivalente e $H_6PVMo_9O_{40}$

Os testes foram levados a efeito dissolvendo 5,42 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (0,0134 moles) e 5,42 g de $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ (0,0032 moles) em 500 ml de água destilada, com uma relação molar de Fe/HPA igual a 4,2/1. 1,21 g de t-butil-mercaptano (0,0134 moles) são adicionados a esta solução límpida de cor laranja, simulando deste modo o fluxo de uma corrente gasosa contendo mercaptanos em uma solução aquosa de hetero-poliácido e sal férrico. Este mercaptano é selecionado uma vez que ele é particularmente difícil de ser oxidado ao dissulfeto correspondente. O reator é fechado e levado a uma temperatura de 40° C.

A mistura é agitada por seis horas, resfriada para 10° C para evitar uma possível perda do mercaptano (ponto de ebulição de 62° C), sendo adicionados então 50 ml de tolueno. A mistura é vertida em um funil de separação e a fase orgânica extraída, a qual é analisada por meio de cromatografia gasosa.

Uma conversão de 70 % do t-butil-mercaptano é obtida, e com uma seletividade de 58 % para di-terc-butil-dissulfeto e 42 % para di-terc-butil-sulfeto, respectivamente.

Exemplo 8: Oxidação de t-butil-mercaptano com uma solução de ferro trivalente e $H_6PVMo_9O_{40}$

Os testes foram levados a efeito dissolvendo 10,84 g de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (0,0268 moles) e 9,5 g de $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ (0,00383 moles) em 500 ml de água destilada, com uma relação molar de Fe/HPA igual a 7/1. 1,21 g de t-butil-mercaptano (0,0134 moles) são adicionados a esta solução límpida de cor laranja, simulando deste modo o fluxo de uma corrente gasosa contendo mercaptanos em uma solução aquosa de hetero-poliácido e sal férrico. Este mercaptano é selecionado uma vez que ele é particularmente difícil de ser oxidado ao dissulfeto correspondente. O reator é fechado e levado a uma temperatura de 40° C.

A mistura é agitada por seis horas, resfriada para 10° C para evitar uma possível perda do mercaptano (ponto de ebulição de 62° C), sendo adicionados então 50 ml de tolueno. A mistura é vertida em um funil de separação e a fase orgânica extraída, a qual é analisada por meio de cromatografia gasosa.

Uma conversão de 86 % do t-butil-mercaptano é obtida, e com uma seletividade de 45 % para di-terc-butil-dissulfeto e 55 % para di-terc-butil-sulfeto, respectivamente.

Exemplo 9: Regeneração da solução de ferro reduzido contendo o hetero-poliácido

A solução de ferro reduzido, proveniente da reação precedente (exemplo 8) é reoxidada pelo seu tratamento com um fluxo de ar a 80° C, por duas horas. O teor de ferro trivalente é titulado, de conformidade com um dos métodos descritos na literatura (por exemplo, de acordo com o que se acha descrito por A. Hulanicki em Talanta, volume 18, 239-245, 1971), sendo medida a reoxidação completa da solução. Uma solução análoga, preparada sem o hetero-poliácido não é levada a uma completa reoxidação, mesmo após 48 horas de tratamento a 80° C, em um fluxo de ar. Não somente isto, mas

também a solução reduzida que não contém o hetero-poliácido, pelo seu aquecimento prolongado, se decompõe com um considerável desenvolvimento de vapores nitrosos a com a formação de um precipitado de hidróxido de ferro.

Exemplo 10: Oxidação do t-butil-mercaptano com uma solução de ferro trivalente e $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ regenerada de acordo com o exemplo precedente

1,21 g de t-butil-mercaptano (0,0134 moles) são adicionados à solução de ferro e hetero-poliácido, regenerada de acordo com o que se acha descrito no exemplo 9, precedente, simulando deste modo o fluxo de uma corrente gasosa. O reator é fechado e levado a uma temperatura de 40° C.

A mistura é agitada por seis horas e resfriada para 10° C, para evitar uma possível perda do mercaptano (ponto de ebulição de 62° C), sendo adicionados então 50 ml de tolueno. A mistura é vertida em um funil de separação e a fase orgânica extraída, a qual é analisada por meio de cromatografia gasosa.

Uma conversão de 87 % do t-butil-mercaptano é obtida, e com uma seletividade de 47 % para di-terc-butil-dissulfeto e 53 % para di-terc-butil-sulfeto, respectivamente.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para remoção, por oxidação, de mercaptanos contidos em hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de compreender:

a) colocar um hidrocarboneto, ou uma mistura de hidrocarbonetos, contendo um ou mais mercaptanos que possuem a fórmula geral R-SH, onde R representa um hidrocarboneto C_1-C_{50} alifático ou C_6-C_{30} aromático, em contato com um sistema que compreende ferro trivalente, um hetero-poliácido possuindo propriedades redox, como ele próprio ou parcialmente salificado com um metal alcalino ou amônio, e opcionalmente água, sendo o hetero-poliácido selecionado entre aqueles que possuem a fórmula geral (I):

$$H_n X V_y N_{(12-y)} O_{40} \qquad (I)$$

onde n é um número inteiro que varia de 3 a 6 e é igual a 3+y, X é um elemento selecionado de P, Si, As, B, Ge, y é um número inteiro que varia de 1 a 3, e M consiste de Mo ou W;

b) oxidar os mercaptanos aos (di)sulfetos correspondentes pelo efeito oxidante do ferro trivalente, que fica reduzido a ferro bivalente;

c) separar a fase aquosa opcional da fase orgânica;

d) reoxidar o ferro bivalente a ferro trivalente com uma corrente gasosa contendo oxigênio;

e) reciclar o sistema compreendendo ferro trivalente, o hetero-poliácido e opcionalmente água, para a etapa (a) de oxidação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hetero-poliácido é usado em uma forma sólida, insolúvel em água, e selecionado de:

- salificação parcial ou completa com metais, cujos sais são insolúveis, selecionados de césio, potássio, prata e tálio(I), ou com amônio;
- suporte e imobilização em sílica;
- suporte e imobilização em peneiras moleculares

mesoporosas;

- suporte e imobilização em carvão ativado.

3. Processo para a oxidação a sulfetos e dissulfetos de mercaptanos contidos em hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de compreender:

a_1) colocar um hidrocarboneto, ou uma mistura de hidrocarbonetos, contendo um ou mais mercaptanos que possuem a fórmula geral R-SH, onde R representa um hidrocarboneto C_1-C_{50} alifático ou C_6-C_{30} aromático, em contato com um sistema que compreende um hetero-poliácido possuindo propriedades redox, como ele próprio ou parcialmente salificado com um metal alcalino ou amônio, e opcionalmente água, sendo o hetero-poliácido selecionado entre aqueles que possuem a fórmula geral (II):

$$H_n\ Me\ M_{12}\ O_{40} \qquad (II)$$

onde n é um número inteiro que varia de 2 a 7, Me é selecionado de Fe, Co, Mn e Cu, enquanto M consiste de Mo ou W;

b_1) oxidar os mercaptanos aos (di)sulfetos correspondentes pelo efeito oxidante do elemento Me, que fica reduzido;

c_1) separar a fase aquosa opcional da fase orgânica;

d_1) reoxidar o elemento Me com uma corrente gasosa contendo oxigênio; e

e_1) reciclar o sistema compreendendo o hetero-poliácido reoxidado, e opcionalmente água, para a etapa (a_1) de oxidação.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ferro trivalente está presente como um sal de um ácido inorgânico.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o ácido é ácido nítrico.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, 2, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o ferro trivalente está presente na solução em

concentrações que variam de 0,01 a 10 moles/l.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto hetero-poliácido (I) está presente em concentrações que variam de 0,01 a 0,3 moles/l.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a relação molar do composto hetero-poliácido (I)/ ferro trivalente varia de 1/1 a 1/30.

9. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o composto hetero-poliácido (II) está presente em concentrações que variam de 0,01 a 0,3 moles/l.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a reação de oxidação ocorre na presença de água, com um pH que varia de 0 a 6.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o hidrocarboneto é gás natural.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os mercaptanos estão presentes na alimentação de hidrocarbonetos em uma concentração que varia de 100 ppm a 5 % em peso.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a etapa de reoxidação ocorre a uma temperatura que varia de 20 a 100° C e na pressão atmosférica ou a uma pressão que varia da pressão atmosférica a 1519,8 kPa.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a corrente gasosa contendo oxigênio consiste de ar, ar enriquecido em oxigênio, e oxigênio.

RESUMO

"PROCESSOS PARA REMOÇÃO, POR OXIDAÇÃO, DE MERCAPTANOS CONTIDOS EM HIDROCARBONETOS E PARA A OXIDAÇÃO A SULFETOS E DISSULFETOS DE MERCAPTANOS CONTIDOS EM HIDROCARBONETOS"

Os mercaptanos S-RH contidos em uma corrente de hidrocarbonetos são oxidados aos correspondentes (di)sulfetos por meio de um sistema redox, que compreende ferro trivalente e um hetero-poliácido, e que permite a completa reoxidação do ferro reduzido, também com ar.