

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 679**

51 Int. Cl.:

**C10G 29/02** (2006.01)

**C10G 29/04** (2006.01)

**C10G 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2017 PCT/US2017/055213**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018 WO18067753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2017 E 17784812 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020 EP 3523396**

54 Título: **Procedimiento para separar partículas que contienen sales metálicas alcalinas de hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

**04.10.2016 US 201662404119 P**

**01.03.2017 US 201715446299**

**01.06.2017 US 201762513871 P**

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

**28.06.2021**

73 Titular/es:

**ENLIGHTEN INNOVATIONS INC. (100.0%)**

**Suite 201, 1100 1st St. SE**

**Calgary, Alberta T2G 1B1, CA**

72 Inventor/es:

**GORDON, JOHN HOWARD;**

**ZENAITIS, MICHAEL;**

**MAKOWSKY, MYKOLA y**

**KILLPACK, JEFF**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 836 679 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 separar partículas que contienen sales metálicas alcalinas de hidrocarburos líquidos

Campo de la tecnología

5 La presente tecnología se refiere a un procedimiento para eliminar partículas que contienen sulfuros de metales alcalinos de hidrocarburos líquidos.

Antecedentes de la tecnología

10 Los hidrocarburos líquidos, que incluyen muchas materias primas de petróleo, a menudo contienen azufre difícil de eliminar en forma de compuestos orgánicos de azufre, así como metales y otros compuestos que contienen heteroátomos que dificultan el uso de los hidrocarburos. El azufre puede causar contaminación del aire y puede envenenar los catalizadores utilizados en el tratamiento del petróleo o los catalizadores diseñados para eliminar los hidrocarburos y el óxido de nitrógeno del escape de los vehículos de motor. Ha habido una tendencia mundial a limitar la cantidad de azufre en los combustibles de hidrocarburos, como la gasolina, el diésel y los fuelóleos, que incluyen los combustibles para calderas en el transporte marítimo. Los metales contenidos en la corriente de hidrocarburos también pueden envenenar los catalizadores que se utilizan típicamente para la eliminación de azufre a través de procedimientos de hidrosulfuración estándar y mejorados mediante los cuales el hidrógeno reacciona en condiciones extremas para descomponer las moléculas de azufre orgánico que contienen azufre.

15 Se ha reconocido que el sodio es potencialmente eficaz para el tratamiento de hidrocarburos con alto contenido de azufre, que incluye el destilado de aceite de petróleo, crudo, petróleo pesado, bitumen y petróleo de esquisto. El sodio es capaz de reaccionar con el petróleo y sus contaminantes para reducir drásticamente el contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales mediante la formación de compuestos de sulfuro de sodio (sulfuro, polisulfuro e hidrosulfuro), así como otros subproductos. Sin embargo, la eliminación de estos subproductos de la materia prima tratada puede ser un desafío. Las suspensiones y/o emulsiones que pueden formar los subproductos a menudo no se pueden eliminar por completo usando técnicas de separación estándar y pueden ser difíciles de llevar a cabo de manera eficiente a escala industrial. De hecho, no existe una desulfuración a gran escala que utilice sodio metálico u otros metales alcalinos en el uso comercial habitual debido en parte a este problema.

Breve resumen de la tecnología

20 La presente tecnología proporciona un procedimiento para separar partículas que contienen sales de metales alcalinos de hidrocarburos líquidos. Tales mezclas resultan del uso de metales alcalinos (en su estado metálico) para eliminar nitrógeno, azufre, oxígeno y metales pesados de los hidrocarburos líquidos (por ejemplo, materias primas de petróleo) contaminados con compuestos que contienen tales heteroátomos. El procedimiento incluye calentar una primera mezcla de azufre elemental y partículas que comprenden un sulfuro de metal alcalino en un hidrocarburo líquido a una temperatura de al menos 150 °C, para proporcionar una mezcla tratada con azufre que comprende partículas aglomeradas. El procedimiento incluye además separar las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre para proporcionar un hidrocarburo líquido desulfurado y sólidos separados. La presente tecnología proporciona además métodos para eliminar el metal alcalino residual de los hidrocarburos líquidos desulfurados y para preparar los sólidos separados para la regeneración electroquímica del metal alcalino. Los hidrocarburos líquidos desulfurados y desmetalizados producidos típicamente tienen menos de 0.5% en peso de azufre y menos de 100 ppm de metal alcalino y cumplen, por ejemplo, los límites de contaminantes para combustible de calderas sin tratamiento adicional. Este procedimiento también es aplicable a los procedimientos para convertir sólidos ricos en carbono en combustibles. El documento US 3,849,297 se refiere a la eliminación de contaminantes metálicos de fracciones de hidrocarburos y más particularmente se refiere a un procedimiento para eliminar metales pesados tales como vanadio, níquel o hierro, particularmente vanadio y níquel, de fracciones de petróleo tales como petróleo crudo o fracciones residuales. El documento US 1,300,816 divulga procedimientos para la eliminación de azufre elemental de aceites de petróleo. El documento US 8,088,270 B2 divulga un procedimiento para eliminar azufre de petróleos.

45 Lo anterior es un resumen de la divulgación y, por tanto, necesariamente contiene simplificaciones, generalizaciones y omisiones de detalles. En consecuencia, los expertos en la técnica apreciarán que el resumen es solo ilustrativo y no pretende ser limitante de ningún modo. Otros aspectos, características y ventajas de los procedimientos descritos en este documento, según se definen en las reivindicaciones, resultarán evidentes en la descripción detallada que se expone en este documento y se toma junto con los dibujos adjuntos.

50 Breve descripción de los dibujos

Para que se entienda fácilmente la manera en que se obtienen las características y ventajas mencionadas anteriormente y otras características y ventajas de la tecnología, se presentará una descripción más particular de la tecnología descrita brevemente antes con referencia a formas de realización específicas de la misma que se ilustran en los dibujos adjuntos. Entendiendo que estos dibujos representan solo formas de realización típicas de la tecnología y, por lo tanto, no deben considerarse como una limitación de su alcance, la tecnología se describirá y explicará con especificidad y detalle adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos en los que:

Figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento para una realización ilustrativa de un procedimiento para separar partículas que contienen sulfuro de metal alcalino de un hidrocarburo líquido y procedimientos adicionales opcionales para eliminar el metal alcalino residual del hidrocarburo producto y preparar los sólidos separados para la regeneración de metal alcalino, así como el procedimiento de eliminación de impurezas del petróleo utilizando un metal alcalino que genera las mezclas de partículas e hidrocarburos líquidos.

Figura 2 muestra un diagrama de flujo del procedimiento para una forma de realización ilustrativa de la presente tecnología para convertir el coque en un combustible líquido mientras simultáneamente se reduce o se elimina azufre, metales y otros heteroátomos.

Descripción detallada de la tecnología detailed description of the technology

Los siguientes términos se utilizan en todo el presente documento como se definen a continuación.

Tal como se usa en este documento y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos singulares como "un" y "una" y "el", "la" y referencias similares en el contexto de la descripción de los elementos (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) deben interpretarse para cubrir tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en este documento o que el contexto lo contradiga claramente. La mención de intervalos de valores en el presente documento está destinada simplemente a servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que se encuentre dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor separado se incorpora en la especificación como si se enunciara individualmente en el presente documento. Todos los métodos descritos en el presente documento se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en el presente documento o que el contexto lo contradiga claramente. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o lenguaje ejemplar (por ejemplo, "tal como") proporcionado en este documento, tiene la intención simplemente de ilustrar mejor las formas de realización y no supone una limitación en el alcance de las reivindicaciones a menos que se indique lo contrario. Ningún lenguaje en la especificación debe interpretarse como que indica que cualquier elemento no reivindicado es esencial.

Como se usa en el presente documento, "aproximadamente" será entendido por personas con conocimientos ordinarios en la técnica y variará hasta cierto punto dependiendo del contexto en el que se use. Si hay usos del término que no son claros para los expertos en la técnica, dado el contexto en el que se usa, "aproximadamente" significará hasta más o menos el 10% del término particular.

La presente tecnología proporciona un procedimiento según la reivindicación 1 para separar partículas que contienen sulfuros de metales alcalinos de hidrocarburos líquidos. El procedimiento de separación puede emplearse como parte de una serie de procedimientos para desulfurar y eliminar metales y otros contaminantes de heteroátomos de los hidrocarburos líquidos, así como sólidos ricos en carbono en un hidrocarburo líquido, que incluyen, pero no se limitan a, aceite para caldera, así como destilado de aceite de petróleo, crudo, petróleo pesado, bitumen, petróleo de esquisto y corrientes intermedias de refinería (por ejemplo, alquitrán desasfaltado con disolvente, alquitrán craqueado al vapor, residuos atmosféricos o de vacío, suspensión de FCC, alquitrán de visbreaker, hidrotrotador, fondos de hidrocraqueo o hidroconversión, coque y asfalto).

Los hidrocarburos líquidos contaminados con compuesto(s) de azufre, y opcionalmente uno o más compuestos de nitrógeno, compuestos de oxígeno y metales pesados, pueden desulfurarse y descontaminarse poniendo en contacto los hidrocarburos con un metal alcalino fundido (en su estado metálico) como sodio, potasio o litio (o mezclas o aleaciones del mismo) para eliminar los heteroátomos y proporcionar una mezcla del hidrocarburo líquido y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos. Normalmente se usa un agente de remate para tapar los radicales formados cuando el metal alcalino ha extraído azufre y otros heteroátomos. El agente de remate puede ser hidrógeno, un alcano acíclico de C<sub>1-6</sub>, alqueno acíclico de C<sub>2-6</sub>, sulfuro de hidrógeno, amoníaco o una mezcla de dos o más de los mismos. La etapa de contacto se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C, por ejemplo, a aproximadamente 250°C, aproximadamente 300°C, aproximadamente 350°C, aproximadamente 400°C o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de las temperaturas anteriores. En algunas formas de realización, el contacto tiene lugar entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 400°C (por ejemplo, 350°C). El contacto puede tener lugar a una presión de aproximadamente 2757.9 kPa a aproximadamente 10,342.1 kPa (400 a aproximadamente 1500 psi), por ejemplo, a aproximadamente 2757.9 kPa (400 psi), aproximadamente 3447.4 kPa (500 psi), aproximadamente 4136.9 kPa (600 psi), aproximadamente 5171 kPa (750 psi), aproximadamente 6894.8 kPa (1000 psi), aproximadamente 8618.5 kPa (1250 psi), aproximadamente 10,342.1 kPa (1500 psi) o en un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores.

La cantidad de metal alcalino en su estado metálico usada en la etapa de contacto variará con el nivel de contaminantes con heteroátomos del hidrocarburo líquido, la temperatura usada y otras condiciones. Por ejemplo, se pueden necesitar 1-3 equivalentes molares de metal alcalino metálico y 1-1.5 moles de agente de remate (por ejemplo, hidrógeno) por mol de azufre, nitrógeno u oxígeno. Además, se puede usar un exceso de metal alcalino metálico para impulsar la reacción hacia su finalización, por ejemplo, un 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50% o más de exceso se puede utilizar sobre una base de equivalente molar. En algunas formas de realización, el metal

alcalino fundido utilizado es el metal sodio. Puede usarse cualquier fuente adecuada de metal alcalino fundido, que incluya, pero no se limite a, sodio generado electroquímicamente, por ejemplo, según el documento US 8,088,270.

La reacción del metal alcalino metálico con contaminantes con heteroátomos en los hidrocarburos líquidos es relativamente rápida, y se completa en unos pocos minutos, si no segundos. La mezcla de la combinación de hidrocarburo líquido y metal alcalino metálico acelera aún más la reacción y se usa comúnmente para esta reacción a escala industrial. Por lo tanto, en algunas formas de realización, la etapa de contacto se lleva a cabo durante 1 minuto a aproximadamente 5, aproximadamente 6, aproximadamente 7, aproximadamente 9, aproximadamente 10, aproximadamente 15 minutos o aproximadamente 20 minutos, o se lleva a cabo durante un tiempo que varía entre e incluye cualquier dos de los valores anteriores.

La reacción de desulfuración anterior produce una mezcla que incluye el hidrocarburo líquido y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos. Las partículas son bastante finas (por ejemplo, <math><10\ \mu\text{m}</math>) y no pueden eliminarse por completo mediante técnicas de separación estándar (por ejemplo, filtración o centrifugación) en esta etapa, especialmente cuando los hidrocarburos líquidos tienen una viscosidad alta, por ejemplo, fondos y fuelóleos. Además, en tales mezclas pueden estar presentes metales alcalinos metálicos sin reaccionar. Se necesita un tratamiento adicional como se describe a continuación para separar las partículas y proporcionar hidrocarburos líquidos desulfurados. En algunos casos, en los que los hidrocarburos líquidos tienen una viscosidad especialmente alta, las alimentaciones de hidrocarburos se pretratan opcionalmente de manera térmica antes de la reacción con el metal alcalino, por ejemplo, 300-450°C durante 30-60 minutos. Dicho tratamiento térmico puede reducir el contenido de heteroátomos del hidrocarburo líquido, reduciendo la cantidad de metal alcalino necesario y simplificando la etapa de separación posterior.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un procedimiento de separación que comprende calentar una primera mezcla de azufre elemental y partículas que comprenden un sulfuro de metal alcalino (por ejemplo, sulfuro de sodio) en un hidrocarburo líquido a una temperatura de al menos 150°C proporciona una mezcla tratada con azufre que comprende partículas aglomeradas que ahora son separables. Por tanto, el procedimiento de separación incluye además separar las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre para proporcionar un hidrocarburo líquido desulfurado y sólidos separados.

El procedimiento de separación puede incluir mezclar la primera mezcla durante el calentamiento. Dependiendo de las condiciones (por ejemplo, si se usa el mezclado y qué tan alta es la temperatura, etc.), la primera mezcla se puede calentar durante un período de tiempo más largo o más corto. En algunas formas de realización, el período de tiempo es de al menos 15 minutos. En otros, la primera mezcla se calienta durante un período de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas, por ejemplo, aproximadamente 15 minutos, aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 45 minutos, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 1.25 horas, aproximadamente 1.5 horas, aproximadamente 1.75 horas, aproximadamente 2 horas, o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores.

En algunas formas de realización del procedimiento de separación, la primera mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C, por ejemplo, aproximadamente 150°C, aproximadamente 200°C, aproximadamente 250°C, aproximadamente 300°C, aproximadamente 350°C, aproximadamente 400°C, aproximadamente 450°C, o hasta una temperatura en un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores. En algunas formas de realización, la primera mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 400°C.

La presión a la que tiene lugar el procedimiento de separación no es crítica y puede llevarse a cabo en un intervalo amplio de presiones que incluye la presión atmosférica. En algunas formas de realización, la presión puede ser de aproximadamente 103.4 kPa (15 psi) a aproximadamente 10,342.1 kPa (1500 psi), por ejemplo, aproximadamente 103.4 kPa (15 psi), aproximadamente 172.4 kPa (25 psi), aproximadamente 344.7 kPa (50 psi), aproximadamente 689.5 kPa (100 psi), aproximadamente 1378.9 kPa (200 psi), aproximadamente 2068.4 kPa (300 psi), aproximadamente 2757.9 kPa (400 psi), aproximadamente 3447.4 kPa (500 psi), aproximadamente 5171 kPa (750 psi), aproximadamente 6894.8 kPa (1000 psi), aproximadamente 8618.5 kPa (1250 psi), aproximadamente 10,342.1 kPa (1500 psi), o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores. Más comúnmente, la presión puede ser de aproximadamente 689.5 kPa (100 psi) a aproximadamente 2757.9 kPa (400 psi). El gas presurizado en los recipientes en los que tiene lugar el procedimiento de separación incluye hidrógeno (predominantemente), pero también puede incluir uno o más de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y alcanos y alquenos de C<sub>1-6</sub> (por ejemplo, metano, etano, etileno, propano, propeno, butano, etc.).

Además de los sulfuros de metales alcalinos, la primera mezcla puede incluir metal alcalino en su estado metálico, también denominado en el presente documento "metal alcalino residual". Esto es especialmente cierto cuando se haya usado un exceso molar de metal alcalino metálico para generar la mezcla de hidrocarburos líquidos y partículas de sulfuro de metal alcalino. En algunas formas de realización del procedimiento de separación, la primera mezcla comprende 1-100% en peso de metal alcalino en su estado metálico con respecto al peso de metal alcalino en el sulfuro de metal alcalino. La primera mezcla también puede incluir óxidos de metales alcalinos y/o metales distintos de los metales alcalinos.

La cantidad de azufre elemental a añadir puede variar de aproximadamente 0,5 equivalentes a aproximadamente 2 o incluso aproximadamente 3 equivalentes de átomos de azufre por dos equivalentes de átomos de sodio libres presentes (es decir, aquellos en estado metálico, no iónico). En algunas formas de realización, la cantidad de azufre elemental añadida es 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,5, 1,75, 2, 2,5, 3,0 equivalentes o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores. En algunas formas de realización se añaden de 0,8 a 1,2 equivalentes de azufre elemental. Dependiendo de la cantidad de azufre elemental que se haya añadido, las partículas aglomeradas pueden comprender un sulfuro de metal alcalino y/o un hidrosulfuro de metal alcalino (por ejemplo, sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) o hidrosulfuro de sodio ( $\text{NaHS}$ )). Sorprendentemente, se descubrió que cuando se añadió más de una cantidad estequiométrica de azufre elemental (es decir, más de 1 equivalente de átomos de azufre por 2 equivalentes de átomos de sodio, se comienza a formar hidrosulfuro de sodio en lugar del polisulfuro de sodio esperado). Por tanto, en algunas formas de realización, puede predominar el hidrosulfuro de metal alcalino.

En algunas formas de realización del procedimiento de separación, separar las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre incluye filtrar, sedimentar o centrifugar la mezcla tratada con azufre para proporcionar los sólidos separados. La separación de las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre se puede realizar convenientemente centrifugando la mezcla tratada con azufre a, por ejemplo, aproximadamente  $15^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . En algunas formas de realización, la centrifugación tiene lugar a aproximadamente  $120^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $140^\circ\text{C}$ .

En algunas formas de realización, el procedimiento de separación incluye además mezclar los sólidos separados con un líquido orgánico (adecuado para disolver cualquier hidrocarburo líquido en los sólidos separados) y separar los sólidos separados del líquido orgánico para proporcionar sólidos lavados. Puede usarse cualquier líquido orgánico adecuado, incluyendo, pero sin limitarse a tolueno, xileno, hexanos, diésel (por ejemplo, coquizador diésel) y/o condensado (por ejemplo, condensado BTX). El líquido de lavado que contiene hidrocarburos líquidos desulfurados residuales puede enviarse a un procedimiento de recuperación (por ejemplo, destilación) para recuperar el líquido orgánico para su reutilización o puede mezclarse con el hidrocarburo líquido desulfurado como aceite producto. Los sólidos lavados pueden secarse si se desea usando medios estándar y electrolizarse como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 8,088,270, para recuperar el metal alcalino metálico (por ejemplo, sodio) para su reutilización.

El hidrocarburo líquido desulfurado resultante del procedimiento de separación contiene típicamente no más de 0,5% en peso de azufre. En algunas formas de realización, el hidrocarburo líquido desulfurado contiene no más de 0,4% en peso, 0,3% en peso, 0,2% en peso, 0,1% en peso o incluso 0,05% en peso de azufre. En ciertas formas de realización, especialmente aquellas destinadas a mezclarse con hidrocarburos de menor contenido de azufre, el hidrocarburo líquido desulfurado contiene algo más de 0,5% en peso de azufre, por ejemplo, 0,6% en peso. Por tanto, en algunas formas de realización, el hidrocarburo líquido desulfurado contiene de aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 0,6% en peso. Una vez que el sulfuro de metal alcalino y los metales se han separado de los hidrocarburos líquidos, el azufre y los metales se eliminan sustancialmente y el nitrógeno se elimina moderadamente; además, se reducen tanto la viscosidad como la densidad (aumenta el peso específico API).

Dependiendo de la naturaleza de los hidrocarburos líquidos desulfurados, puede que quede un contenido considerable de metales alcalinos, por ejemplo, hasta, y a veces superando, el 1% en peso. En algunas formas de realización, tal metal alcalino residual está presente a un nivel de aproximadamente 400 ppm a aproximadamente 10,000 ppm, por ejemplo, aproximadamente 400, aproximadamente 600, aproximadamente 800, aproximadamente 1,000, aproximadamente 1,200, aproximadamente 1,400, aproximadamente 1,600, aproximadamente 2,000, aproximadamente 2,500, aproximadamente 3,000, aproximadamente 4,000, aproximadamente 5,000, aproximadamente 7,500 o incluso aproximadamente 10,000 ppm o en un intervalo que esté entre, e incluya, dos cualesquiera de los valores anteriores. Parte del contenido de metales alcalinos puede estar asociada iónicamente en los sitios donde los metales pesados originalmente se mantuvieron en posición o asociada iónicamente con naftenatos, o finamente dispersa en el estado metálico, o asociada iónicamente con azufre, oxígeno o nitrógeno que todavía están unidos a las moléculas orgánicas del aceite.

Se requiere la eliminación del metal alcalino residual del petróleo porque el contenido de metal alcalino no está permitido en la mayoría de las aplicaciones del producto, y la mayoría de los procedimientos de refinación posteriores también son sensibles a la presencia de metales alcalinos. Además, si una cantidad sustancial de metal alcalino fuera a dejar el sistema, se requeriría una gran cantidad de reposición para mantener el procedimiento.

Por tanto, la presente tecnología proporciona un procedimiento de desmetalización que incluye añadir una sustancia formadora de sal al hidrocarburo líquido desulfurado para formar una segunda mezcla, en la que la sustancia formadora de sal convierte el metal alcalino residual en una sal de metal alcalino. Puede usarse cualquier sustancia formadora de sal adecuada siempre que la sal resultante se elimine fácilmente de los hidrocarburos líquidos. En algunas formas de realización, la sustancia formadora de sal se puede seleccionar del grupo que consiste en azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico y agua. En algunas formas de realización, se usa ácido acético para formar sales de acetato de sodio, que son relativamente fáciles de eliminar en su forma sólida. Típicamente, la cantidad de sustancia formadora de sal agregada es igual a aproximadamente 1 a aproximadamente 4 veces la cantidad molar de metal alcalino residual, por ejemplo, 1, 1,25, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 equivalentes molares o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera de los dos valores anteriores. Por

ejemplo, en algunas formas de realización, la cantidad es igual a aproximadamente 1 a aproximadamente 2 equivalentes molares.

5 En algunas formas de realización, la adición de sustancia formadora de sal se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 150°C, por ejemplo, una temperatura de aproximadamente 150°C, aproximadamente 200°C, aproximadamente 250°C, aproximadamente 300°C, aproximadamente 350°C, aproximadamente 400°C, aproximadamente 450°C, o dentro de un intervalo que esté entre, e incluya, dos cualesquiera de los valores anteriores. En algunas formas de realización, la adición de una sustancia formadora de sal se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C.

10 En ciertas formas de realización, la adición de sustancia formadora de sal se lleva a cabo a una presión de al menos aproximadamente 103.4 kPa (15 psi). En algunas formas de realización, la adición de sustancia formadora de sal se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 103.4 kPa (15 psi), aproximadamente 172.4 kPa (25 psi), aproximadamente 344.7 kPa (50 psi), aproximadamente 689.5 kPa (100 psi), aproximadamente 1034.2 kPa (150 psi), aproximadamente 1378.9 kPa (200 psi), aproximadamente 1723.7 kPa (250 psi), aproximadamente 2068.4 kPa (300 psi), aproximadamente 2757.9 kPa (400 psi), aproximadamente 3447.4 kPa (500 psi), aproximadamente 6894.8 kPa (1,000 psi), aproximadamente 10,342.1 kPa (1,500 psi), aproximadamente 13,789.5 kPa (2,000 psi), aproximadamente 17236.9 kPa (2,500 psi) o a una presión en un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la adición se lleva a cabo a aproximadamente 344.7 kPa (50 psi) a aproximadamente 17236.9 kPa (2,500 psi).

20 El procedimiento de desmetalización puede incluir separar las sales de metales alcalinos de la segunda mezcla para proporcionar un hidrocarburo líquido desulfurado y desmetalizado. Por ejemplo, separar las sales de metales alcalinos de la segunda mezcla puede incluir filtrar, sedimentar o centrifugar la segunda mezcla para eliminar las sales de metales alcalinos y proporcionar el hidrocarburo líquido desulfurado y desmetalizado.

25 Las presentes formas de realización de la presente tecnología pueden entenderse con referencia a los dibujos, en los que las partes iguales se designan con números iguales de principio a fin. Se entenderá fácilmente que los componentes de la presente tecnología, como se describen e ilustran en general en la figura de este documento, podrían disponerse y diseñarse en una amplia variedad de configuraciones diferentes. Por tanto, la siguiente descripción más detallada de las formas de realización de los métodos y sistemas de la presente tecnología, como se representa en la FIG. 1 no pretende limitar el alcance de la tecnología, como se reivindica, sino que es simplemente representativo de las formas de realización actuales de la tecnología. En particular, aunque la presente tecnología puede emplearse para separar cualquier mezcla de sulfuros de metales alcalinos de hidrocarburos líquidos, la FIG. 1 muestra una forma de realización en la que la mezcla se genera por reacción de un metal alcalino con un hidrocarburo líquido contaminado con compuestos orgánicos de azufre. También se describen procedimientos opcionales para eliminar el metal alcalino residual del hidrocarburo desulfurado y para preparar los sulfuros de metal alcalino separados para su tratamiento adicional.

35 Como se muestra en la FIG. 1, una materia prima de petróleo 10 puede alimentarse a través de un intercambiador de calor 101 opcional para ser precalentado a aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 350°C antes de entrar en el reactor 202. También se alimenta al reactor un metal alcalino 12 en su estado fundido, junto con un agente de remate de radicales 14 que puede ser hidrógeno y/o un hidrocarburo como metano, etano, gas natural y similares. El metal alcalino es típicamente sodio, pero también puede ser litio, potasio o aleaciones o mezclas que contengan dos o más de estos metales. El reactor se puede operar por lotes o continuamente en el intervalo de temperatura por encima de la temperatura de fusión del metal alcalino, típicamente entre 150 – 400 °C, pero más preferiblemente entre 300 - 360°C para proporcionar una cinética de reacción más rápida y reducir o evitar el craqueo térmico. La reacción normalmente se lleva a cabo a una presión de 3447.4 - 13,789.5 kPa (500 - 2000 psi). En estas condiciones, el metal alcalino a menudo reacciona con el azufre y otros contaminantes con heteroátomos en cuestión de minutos (por ejemplo, 1-20 minutos) para formar partículas finas de sales de metales alcalinos, que incluyen sulfuros de metales alcalinos. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 8,088,270.

50 La mezcla resultante de hidrocarburo líquido y partículas de sal/sulfuro de metal alcalino sale del reactor a través de la tubería 15 y se alimenta a un recipiente 204 de maduración. Allí se combina con azufre elemental, que puede estar convenientemente (pero no es necesario que esté) en forma líquida (por ejemplo, a 130°C -160°C) a través de la tubería 16 y se calienta a una temperatura de al menos aproximadamente 150°C, típicamente con mezclado, durante un período de 15 a 120 minutos. Más típicamente, la mezcla se calienta de aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C, o en algunas formas de realización, de aproximadamente 300°C a aproximadamente 400°C. Aunque los procedimientos en el reactor 202 y el recipiente 204 se ejecutan preferiblemente de forma continua, se pueden realizar en el mismo recipiente si los procedimientos se ejecutan por lotes. La mezcla tratada con azufre incluye partículas aglomeradas y sale del recipiente 204 a través de la tubería 17, fluyendo hacia el intercambiador de calor opcional 103 donde se elimina el calor y opcionalmente se puede transferir de nuevo a la alimentación de hidrocarburos líquidos a través del intercambiador de calor 101. La mezcla enfriada tratada con azufre (a, por ejemplo, aproximadamente 60 - 180°C, o incluso aproximadamente 100-140°C) se alimenta a través de la tubería 18 a un aparato de separación sólido/líquido 206, que típicamente incluye una centrifuga pero también puede incluir un filtro. Los sólidos separados 30 salen del aparato de separación para su posterior tratamiento. El

hidrocarburo líquido desulfurado resultante está libre o sustancialmente libre de sólidos, pero puede contener de aproximadamente 400 a aproximadamente 4,000 ppm o más de metal alcalino residual en su forma metálica.

El hidrocarburo líquido desulfurado se bombea desde el aparato de separación 206 a través de la tubería 19 usando la bomba 105 y se envía a través de la tubería 20 a un intercambiador de calor opcional 107 que, si está presente, calienta el hidrocarburo líquido desulfurado a aproximadamente 250°C a aproximadamente 350°C. Desde allí, el hidrocarburo líquido desulfurado fluye a través de la tubería 21 y se combina con una sustancia formadora de sal, tal como ácido acético, de la tubería 24, como se describió anteriormente. La combinación de ácido acético u otra sustancia formadora de sal y el metal alcalino residual forma sólidos adicionales que comprenden sales de metales alcalinos. Estos sólidos se eliminan mediante un segundo aparato de separación 208 (por ejemplo, una centrifuga) para producir el producto hidrocarburo líquido 26 desulfurado y desmetalizado y los sólidos 28 de sal de metal alcalino.

Los sólidos separados 30 del aparato 206 se transportan a través de un conducto u otro medio adecuado al tanque de lavado 210, donde se mezclan con un líquido orgánico 32 (como se define anteriormente) como tolueno, xileno, hexanos, diésel, condensado o combinaciones de cualesquiera dos o más de los mismos o algún otro líquido orgánico adecuado para lavar. Los sólidos ahora lavados se bombean fuera del tanque de lavado a través de la tubería 33 usando la bomba 109 y a través de la tubería 34 a otro aparato de separación de sólidos-líquidos 212 donde se recupera la mayor parte del líquido orgánico 35. Si el líquido orgánico recuperado es, por ejemplo, diésel, se almacena con otros hidrocarburos líquidos desulfurados para su posterior venta como producto. Si el líquido orgánico recuperado no es un producto combustible, se reutiliza como líquido de lavado. Los sólidos lavados se transportan a un secador donde cualquier líquido de lavado orgánico residual se elimina en un secador 214. En la etapa de secado, los sólidos lavados se calientan en una atmósfera no oxidante a una temperatura de, por ejemplo, 150 - 350°C para recuperar el líquido de lavado 38 que se puede devolver al procedimiento como líquido de lavado en el tanque de lavado 210. El secador podría ser cualquier procedimiento disponible comercialmente, incluidos los secadores de paletas, los secadores por pulverización o los hornos de encendido indirecto. Los sólidos lavados secados están listos para reciclarse, por ejemplo, mediante tratamiento electroquímico para recuperar el metal alcalino en su estado metálico como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 8,088,270 u 8,747,660.

La presente tecnología también proporciona procedimientos para convertir sólidos ricos en carbono en combustibles. Los sólidos ricos en carbono (a temperatura ambiente) son sólidos que contienen al menos 75% en peso de carbono. Los ejemplos incluyen coque de petróleo, asfaltos y carbón. Dichos sólidos ricos en carbono generalmente tienen al menos 0.5% en peso de azufre antes del tratamiento mediante el presente procedimiento. Por lo tanto, la presente tecnología proporciona un procedimiento que incluye el tratamiento de una lechada o suspensión de un sólido rico en carbono que tiene al menos 0.5% en peso de azufre en un hidrocarburo líquido con un metal alcalino fundido y un agente de remate como anteriormente (hidrógeno, alcano acíclico de C<sub>1-6</sub>, alqueno de acíclico C<sub>2-6</sub>, sulfuro de hidrógeno, amoníaco o una mezcla de dos o más de los mismos). Este procedimiento se lleva a cabo a temperatura y presión elevadas. El procedimiento convierte al menos una parte de los sólidos ricos en carbono en un combustible líquido (por ejemplo, combustible residual o materias primas de refinería) y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos. Los combustibles líquidos tienen un contenido reducido de azufre, metales y heteroátomos en comparación con los sólidos de partida, por ejemplo, no más de 0.2 o incluso 0.1% en peso de azufre. Los combustibles líquidos de la presente tecnología incluyen cualquier hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos que se utilice en estado líquido y que pueda quemarse como combustible. Por lo tanto, los combustibles líquidos incluyen no sólo gasolina, queroseno y diésel, sino también fueloil, combustible residual y similares.

En algunas formas de realización, los presentes métodos incluyen tratar una lechada o suspensión de coque de petróleo en un hidrocarburo líquido con un metal alcalino fundido y uno o más agentes de remate a una temperatura y presión elevadas para convertir al menos una porción del coque de petróleo en un combustible líquido y sólidos inorgánicos en mezcla con el hidrocarburo líquido.

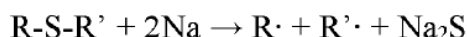
Los sólidos ricos en carbono, por ejemplo, el coque de petróleo, no son solubles en el hidrocarburo líquido y, por lo tanto, están presentes como una lechada o suspensión. La lechada o suspensión puede contener, por ejemplo, de 1% en peso a 20% en peso basado en la masa total de los sólidos y el hidrocarburo líquido. Se entenderá que las lechadas/suspensiones pueden incluir cualquier porcentaje adecuado de sólidos ricos en carbono dentro de este intervalo, tales como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20% en peso, o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores, tales como 1-15% en peso, 3-15% en peso, o 4 o 5% en peso - 10 o 11% en peso.

El hidrocarburo líquido usado en la lechada o suspensión se selecciona para proporcionar tanto una buena lechada o suspensión como para disolver los combustibles líquidos producidos. Por tanto, pueden usarse hidrocarburos pesados con densidades suficientes para fluidizar el coque de petróleo u otros sólidos ricos en carbono que incluyen, por ejemplo, hidrocarburos que tienen densidades de 800 a 1100 kg/m<sup>3</sup> a temperatura ambiente. Las densidades adecuadas incluyen 800, 900, 1000 y 1100 kg/m<sup>3</sup> o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores. Los hidrocarburos líquidos adecuados incluyen petróleo crudo virgen, bitumen, intermedios de refinería, como lechada de craqueo catalítico fluido, fondos de hidrocrackeador o residuo de vacío, aceite de esquisto o fuel oil residual, y pueden ser iguales o diferentes del combustible líquido que produce el

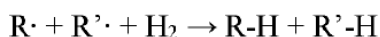
procedimiento actual. En algunas formas de realización, el hidrocarburo líquido mismo puede ser parte de una composición que necesita desulfuración porque incluye azufre y opcionalmente otros heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y metales (por ejemplo, vanadio).

5 Antes de ser suspendido en el hidrocarburo líquido, el coque de petróleo u otros sólidos ricos en carbono se trituran y muelen hasta obtener un polvo para reducir el tamaño de las partículas y promover la reacción con el metal alcalino fundido. Por ejemplo, los sólidos se pueden moler de modo que la mayoría de las partículas tengan un diámetro de no más de 1 mm. En algunas formas de realización, la mayoría de las partículas varían en tamaño de 1  $\mu\text{m}$  a 1 mm.

10 En los presentes procedimientos, se cree que el metal alcalino fundido (es decir, en su estado metálico) reacciona con el coque (u otros sólidos ricos en carbono) y forma hidrocarburos líquidos que se pueden usar como combustibles. En algunas formas de realización, el metal alcalino puede ser litio, sodio, potasio o una de sus aleaciones. Sin desear estar ligado a ninguna teoría, se cree que, durante los presentes procedimientos, el metal alcalino, por ejemplo, sodio, reacciona con el coque y el hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción:



15 (ecuación 1)



(ecuación 2)

20 En estas ecuaciones químicas, R y R' representan constituyentes orgánicos ricos en carbono que se encuentran en el coque, cada uno unido covalentemente a un átomo de azufre. Se cree que el sodio se oxida dando un electrón a los constituyentes orgánicos ricos en carbono R y R' para formar radicales reactivos. Estos radicales pueden reaccionar con agentes de remate como hidrógeno (es decir,  $\text{H}_2$ ) para formar las moléculas de hidrocarburo ricas en carbono R-H y R'-H. Las nuevas moléculas R-H y R'-H son más cortas y tienen un peso específico menor que la molécula original R-S-R' y ahora son adecuadas para disolverse en un hidrocarburo líquido, aumentando así la masa y el volumen de la fase líquida resultante. La fase sólida comprende constituyentes inorgánicos que incluyen sulfuro de sodio y cualquier coque que no entre en solución, pero también incluye otros constituyentes inorgánicos tales como metales, óxidos e hidróxidos alcalinos y nitruros. Los sólidos se pueden separar del líquido mediante uno de los muchos métodos que incluyen centrifugación, filtración o sedimentación gravimétrica.

30 Las condiciones de reacción para la conversión de sólidos ricos en carbono tales como coque de petróleo en combustible están dentro del mismo intervalo para la desulfuración de hidrocarburo líquido solo y se han descrito anteriormente. Por ejemplo, el agente de remate de radicales puede ser hidrógeno, metano u otros agentes como los descritos anteriormente para la desulfuración de hidrocarburos líquidos. Asimismo, la reacción de conversión se lleva a cabo en el mismo intervalo de presiones y temperaturas elevadas que la reacción de desulfuración descrita anteriormente.

35 Utilizando los presentes procedimientos, una parte significativa de los sólidos ricos en carbono se convierte en combustible líquido y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos. Por ejemplo, la porción de coque de petróleo convertida en combustible líquido y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos puede ser al menos del 20% en peso. En algunas formas de realización, la porción convertida es al menos 20, 30, 40 o 50% en peso o un intervalo que esté entre, e incluya, cualesquiera dos de los valores anteriores, por ejemplo, 20-50% en peso.

40 Después de la reacción con el metal alcalino y el agente de remate, la suspensión tratada con metal alcalino puede contener no sólo partículas sin reaccionar de los sólidos ricos en carbono, sino también partículas que incluyen sales de metales alcalinos. Estas partículas pueden separarse de la mezcla líquida de hidrocarburo / combustible usando el mismo procedimiento de azufre elemental que se describe en este documento. Además, también se puede emplear cualquiera de los procedimientos subsiguientes descritos en este documento para convertir el hidrocarburo líquido tratado con azufre y los sólidos separados. Alternativamente, para ayudar en la separación de los sólidos que contienen sulfuro de metal alcalino de la suspensión de combustible, se puede usar agua o sulfuro de hidrógeno en lugar de azufre, mientras se mezcla a las mismas temperaturas y presiones descritas en este documento. En casos favorables, se puede usar el procedimiento de separación de la Patente de Estados Unidos N° 9,688,920.

50 Los procedimientos de la presente tecnología pueden incluir además separar las partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos y cualquier sólido rico en carbono restante (por ejemplo, coque de petróleo) de la mezcla de hidrocarburo líquido y combustible líquido. Las mismas técnicas descritas anteriormente para la primera mezcla de hidrocarburo líquido y partículas también pueden usarse para este aspecto.

55 Los expertos en la técnica apreciarán que se pueden ubicar calentadores y enfriadores adicionales entre los diversos recipientes y reactores para calentar o enfriar el aceite o la lechada a las temperaturas de operación del procedimiento apropiadas o para recuperar más fácilmente el calor generado en el procedimiento.

La Figura 2 muestra una forma de realización ilustrativa de los presentes procedimientos. Se añade coque de petróleo 40 finamente molido (por ejemplo, la mayoría de las partículas entre 1 µm y 1 mm) a una corriente de hidrocarburo líquido, por ejemplo, materia prima de petróleo 10. La lechada o suspensión resultante se alimenta a un reactor 202 donde se combina con un metal alcalino 12 (por ejemplo, sodio metálico) y un agente de remate de radicales 14, como hidrógeno gaseoso, metano y/u otros hidrocarburos, sulfuro de hidrógeno o amoníaco (o mezclas de dos o más) a temperatura y presión elevadas. En las condiciones de reacción, el metal alcalino está en estado fundido. Los reactivos se mezclan en el reactor mediante el mezclador 306 durante un período de tiempo (por ejemplo, 5-60 minutos) para permitir que tenga lugar la conversión del coque en un combustible líquido y se eliminen heteroátomos (como azufre y nitrógeno) y otros metales pesados de la materia prima de hidrocarburo líquido 10 y el coque 40. El producto, una mezcla de materia prima desulfurada, combustible líquido y sólidos inorgánicos tales como sulfuros de metales alcalinos, nitruros, metales pesados y coque sin reaccionar se envía al recipiente de maduración 204, donde la mezcla se trata con azufre elemental 16 como se describe anteriormente para la FIG. 1. La mezcla tratada con azufre (opcionalmente enfriada) se alimenta a un aparato 206 de separación sólido/líquido, que típicamente incluye una centrifuga, pero también puede incluir un filtro. Los sólidos separados 30 salen del aparato de separación para su tratamiento adicional, y la materia prima de petróleo mejorada 39 que contiene el combustible líquido producido a partir del coque de petróleo puede tratarse adicionalmente como se describe anteriormente para la FIG. 1. Los sólidos 30 pueden incluir, por ejemplo, sulfuros de metales alcalinos, nitruros de metales alcalinos, metales pesados y coque residual sin reaccionar. Los sólidos 110 también pueden tratarse adicionalmente como se describe en la FIG. 1 para regenerar el metal alcalino.

20 Ejemplos

Ejemplo 1 - Desulfuración con sodio seguida de tratamiento con azufre y separación de sólidos

Se trató una materia prima de petróleo residual al vacío con sodio metálico en una planta piloto usando un sistema continuo esencialmente como se muestra en la FIG. 1 en las siguientes condiciones para producir una mezcla de petróleo tratado y partículas finas que comprenden sulfuro de sodio.

25	Velocidad de alimentación de aceite:	66 kg/h
	Velocidad de alimentación de sodio:	2.1 kg/h
	Velocidad de alimentación de hidrógeno:	250 g/h
	Temperatura de reacción:	352 °C
	Presión de reacción:	9825 kPa (1425 psi)

30 Se mezclaron alícuotas de la mezcla de petróleo y partículas finas con azufre elemental en las siguientes condiciones de lote (Tabla 1). Se midió la cantidad de azufre que quedaba en el petróleo.

Tabla 1

Prueba	Petróleo agregado (g)	Azufre agregado (g)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo de retención (min)	% en peso de azufre
1A	200.3	0.678	350	2068.4-2413.1 kPa (300-350)	60	0.17
1B	199.9	2.861	350	2068.4-2413.1 kPa (300-350)	60	0.18
1C	200	5.06	350	2068.4-2413.1 kPa (300-350)	60	0.21
1D	200.1	8.371	350	2068.4-2413.1 kPa (300-350)	60	0.54

Ejemplo 2 - Desulfuración continua con sodio seguida de continuo tratamiento de azufre y separación de sólidos

35 Una materia prima de petróleo residual al vacío se trató con sodio metálico en una planta piloto usando un sistema continuo esencialmente como se muestra en la FIG. 1 en las siguientes cuatro condiciones de prueba para producir una mezcla de petróleo tratado y partículas finas que comprenden sulfuro de sodio.

Tabla 2

Prueba	Velocidad de alimentación de petróleo (kg/h)	Velocidad de alimentación de sodio (g/min)	Velocidad de alimentación de hidrógeno (g/h)	Temperatura de reacción (°C)	P de reacción (psi)
2A	65.8	35	250	378	5171 kPa (750)
2B	65.8	36	250	378	5171 kPa (750)
2C	65.7	35	250	350	5171 kPa (750)
2D	65.9	35	279	358	5171 kPa (750)

5 Los ensayos 2A-2D proporcionaron cuatro mezclas de materia prima de petróleo reaccionada con sodio y partículas que contenían sulfuro de sodio que se procesaron de manera continua en una planta piloto usando el presente procedimiento de separación de acuerdo con la FIG. 1 y las condiciones de las Pruebas 3 A a 3D que se muestran a continuación en la Tabla 3. Se midió la cantidad de azufre en los hidrocarburos líquidos desulfurados.

Tabla 3

Condiciones	Velocidad de alimentación de azufre (g/min)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Temperatura de reacción (min)	% en peso de azufre
3A	12.2	343	1930.5 kPa (280)	70	0.37
3B	35	350	2068.4 kPa (300)	70	0.4
3C	45	346	2068.4 kPa (300)	70	0.45
3D	10	350	2068.4 kPa (300)	70	0.48

Ejemplo 3 - Eliminación de sodio residual de hidrocarburos líquidos desulfurados.

10 Después de la desulfuración y separación de sólidos de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2, los hidrocarburos líquidos desulfurados se trataron con una mezcla de ácido acético y acetato de sodio de acuerdo con el procedimiento de la FIG. 1 y en las condiciones que se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Pruebas*	Inicial [Na] (ppm)	Proporción ácido acético/Na	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Final [Na] (ppm)
4A (lote)	1500	1.0	350	30	72
4B	530	2.3	323	55	82
4C	530	6.4	313	5	72
4D	530	6.4	245	5	64
4E	530	6.4	267	55	11

\*condiciones continuas excepto como se indique

Ejemplo 4 no conforme a la invención - Desulfuración de coque de petróleo

Se mezclaron diez gramos de coque de petróleo con 90 gramos de aceite combustible residual, se calentaron a 80 °C y luego se centrifugaron a la misma temperatura. El sólido de coque de petróleo se separó del fueloil residual. El coque de petróleo y el combustible residual tenían las composiciones que se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Sustancia	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
Coque de petróleo	82.05	3.56	1.84	5.97	502	176
Fueloil residual	85.9	10.87	0.50	1.50	89	37

5

Ejemplo 5 no conforme a la invención:

Se preparó una mezcla al 5% en peso del coque de petróleo con el resto del fueloil residual del Ejemplo 4. Se colocaron 700 gramos en un reactor Parr de 1,8 l con un impulsor de inducción de gas y un circuito de enfriamiento. El reactor se purgó con hidrógeno. Después de purgar, la muestra se calentó a una temperatura de funcionamiento de 358°C y una presión de 10,438.6 kPag (1514 psig.) Se bombearon 22.71 gramos de sodio fundido al reactor usando una bomba electromagnética. La presión de hidrógeno se mantuvo bombeando hidrógeno al sistema mientras se medía el flujo. Al final del ciclo, se dejó enfriar el contenido del reactor. Los gases se liberaron lentamente. El caudal de gases se midió utilizando caudalímetros y se analizó utilizando un cromatógrafo de gases de Agilent Technologies, modelo 7890A. El contenido del reactor se centrifugó para separar los sólidos de los líquidos y luego los sólidos se enjuagaron con tolueno para eliminar los líquidos adheridos. El enjuague con tolueno se evaporó usando un evaporador rotatorio y el líquido restante se añadió al líquido centrifugado. Los sólidos se enjuagaron de nuevo con pentano. El enjuague con pentano se evaporó usando un evaporador rotatorio y el líquido restante se combinó con el líquido de la centrifuga. Los sólidos y líquidos se caracterizaron de la misma manera que la muestra original y se calculó un balance de masa para determinar el rendimiento de líquido. El líquido final tenía la composición que se muestra en la Tabla 6 a continuación.

10

15

20

Tabla 6

Sustancia	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
Mezcla de alimentación	85.71	10.50	0.57	1.72	109.5	44.1
Producto líquido	86.14	11.10	0.50	0.26	1.0	7.0

El consumo de hidrógeno fue de 14.7 litros estándar. El rendimiento de líquido fue del 94.8% en peso. Se eliminó sustancialmente el azufre, así como una pequeña cantidad de nitrógeno. De los 35 gramos de coque cargados, que contenían casi un 6% de azufre, aproximadamente 11.3 gramos entraron en el producto líquido donde el producto tenía sólo un 0.26% de azufre. Por tanto, excluyendo la porción de azufre del coque, se cargaron 33 gramos. Por tanto, aproximadamente el 34% en peso del coque sólido entró en el producto combustible en fase líquida. El combustible residual inicial tenía un peso específico de 994 kg/m<sup>3</sup> mientras que el producto desulfurado con el coque adicional era de 980 kg/m<sup>3</sup>. La porción de los materiales considerados residuo fue como se muestra en la Tabla 7.

25

30

Tabla 7

Sustancia	Fración con punto de ebullición por encima de 524 C
Coque de petróleo	100 %
Combustible residual	63.1 %
Producto de mezcla tratada	53.8 %

Ejemplo 6 no conforme a la invención:

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que en lugar de 5% en peso de coque de petróleo, se preparó 10% en peso de coque y luego se hizo funcionar de la misma manera excepto que solo se añadieron 21.07 gramos de sodio y la presión de funcionamiento fue ligeramente inferior a 10,3353.2 kPag (1499 psig.) El líquido final tenía la composición que se muestra en la Tabla 7.

35

Tabla 7

Sustancia	C%	H%	N%	S%	V(ppm)	Ni(ppm)
Mezcla de alimentación	85.52	10.14	0.63	1.95	109.5	44.1
Producto líquido	87.06	10.92	0.52	0.17	2.3	5.4

5 El consumo de hidrógeno fue de 17.1 litros estándar. El rendimiento de líquido fue 85.45% en peso. Se eliminó sustancialmente el azufre, así como una pequeña cantidad de nitrógeno. De los 70 gramos de coque cargados, que contenían casi un 6% de azufre, aproximadamente 19.4 gramos entraron en el producto líquido donde el producto era sólo 0.17% de azufre. Por tanto, excluyendo la porción de azufre del coque, se cargaron 65.9 gramos. Por tanto, aproximadamente el 29% del coque sólido entró en el producto combustible en fase líquida. El combustible residual inicial tenía un peso específico de 994 kg/m<sup>3</sup> mientras que el producto desulfurado con el coque adicional era de 984 kg/m<sup>3</sup>.

10 Basado en el peso específico en el producto desulfurado, el combustible final sigue siendo un combustible residual, pero ahora cumple con la especificación de azufre donde habrá una demanda muy grande y tendrá un precio similar al destilado mientras que los materiales de partida, especialmente el coque, tendrían un precio sustancialmente por debajo del precio del producto.

Los sólidos también se pueden tratar de acuerdo con los procedimientos de Gordon et. al. en la patente de Estados Unidos No 8,088,270 para regenerar el sodio para que pueda reciclarse al procedimiento.

15 Por supuesto, se podrían haber utilizado otros hidrocarburos líquidos capaces de disolver moléculas orgánicas ricas en carbono en lugar del seleccionado. Por ejemplo, si el líquido de disolución ya tiene un bajo contenido de azufre, entonces se podría agregar menos sodio a la reacción y se requeriría menos donación de hidrógeno. Puede observarse que cuando se añadió 5% de coque, el 34% del coque desulfurado entró en la fase líquida, mientras que cuando se añadió el 10% de coque sólo el 29% del coque desulfurado entró en la fase líquida. Pero si el coque tiene un valor extremadamente bajo y el producto tiene un precio similar al del destilado, entonces aún puede ser deseable aceptar porciones más bajas que entren en la fase líquida. Por el contrario, añadiendo una menor cantidad relativa de coque se espera que la porción que entra en la fase líquida sea mayor. Además, otros líquidos pueden contribuir a aumentar la solubilidad del coque tratado. Por ejemplo, los asfaltenos son solubles en tolueno. La adición de hidrocarburos particulares puede contribuir a incrementar la solubilidad del coque de petróleo tratado con sodio fundido y es parte del alcance de esta invención.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento que comprende:
  - 5 calentar una primera mezcla de azufre elemental y partículas que comprenden un sulfuro de metal alcalino en un hidrocarburo líquido a una temperatura de al menos 150 °C, para proporcionar una mezcla tratada con azufre que comprende partículas aglomeradas;
  - separar las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre para proporcionar un hidrocarburo líquido desulfurado y sólidos separados.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sulfuro de metal alcalino comprende sulfuro de sodio.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que además comprende mezclar la primera mezcla
  - 10 durante el calentamiento; opcionalmente
  - en el que la primera mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C; además opcionalmente
  - en el que la primera mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 400°C; y/o
  - 15 en el que la primera mezcla se calienta durante un período de al menos 15 minutos; opcionalmente
  - en el que la primera mezcla se calienta durante un período de 15 minutos a aproximadamente 2 horas.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la presión es de aproximadamente 103.4 kPa (15 psi) a aproximadamente 10,342.1 kPa (1500 psi); opcionalmente
  - en el que la presión es de aproximadamente 689.5 kPa (100 psi) a aproximadamente 2757.9 kPa (400 psi).
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que además comprende formar la primera mezcla combinando azufre elemental con el hidrocarburo líquido que comprende partículas.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la primera mezcla comprende además metal alcalino en su estado metálico;
  - opcionalmente
  - 25 en el que la primera mezcla comprende 1-100% en peso de metal alcalino en su estado metálico con respecto al peso del metal alcalino en el sulfuro de metal alcalino; y/o
  - en el que la primera mezcla comprende además óxidos de metales alcalinos y/o metales distintos de los metales alcalinos.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que las partículas aglomeradas comprenden
  - 30 un sulfuro de metal alcalino y/o un hidrosulfuro de metal alcalino; opcionalmente
  - en el que las partículas aglomeradas comprenden sulfuro de sodio y/o hidrosulfuro de sodio.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que separar las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre comprende filtrar, sedimentar o centrifugar la mezcla tratada con azufre; opcionalmente
  - 35 en el que la separación de las partículas aglomeradas de la mezcla tratada con azufre comprende centrifugar la mezcla tratada con azufre entre 15 °C y 150 °C; además opcionalmente
  - en el que la centrifugación tiene lugar a una temperatura de 120 °C a 140 °C.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el hidrocarburo líquido desulfurado contiene no más de 0.5% en peso de azufre; y/o
  - en el que el hidrocarburo líquido desulfurado comprende un metal alcalino residual;
  - 40 opcionalmente
  - en el que el metal alcalino residual está presente en 400 ppm a 2000 ppm.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, que además comprende añadir una sustancia formadora de sal al hidrocarburo líquido desulfurado para formar una segunda mezcla, en el que la sustancia formadora de sal convierte el metal alcalino residual en una sal de metal alcalino; opcionalmente

en el que la sustancia formadora de sal se selecciona del grupo que consiste en azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico y agua; y/o en el que la cantidad de sustancia formadora de sal añadida es igual a aproximadamente 1 a aproximadamente 4 veces la cantidad molar de metal alcalino residual.

5 11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la adición de sustancia formadora de sal se lleva a cabo a una temperatura de al menos 150 °C; opcionalmente

en el que la adición de sustancia formadora de sal se realiza a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C; y/o

10 en el que la adición de sustancia formadora de sal se lleva a cabo a una presión de al menos 103.4 kPa (15 psi); opcionalmente

en el que la adición de sustancia formadora de sal se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 344.7 kPa (50 psi) a aproximadamente 17,236.9 kPa (2,500 psi).

12. El procedimiento de la reivindicación 10 u 11, que además comprende separar las sales de metales alcalinos de la segunda mezcla para proporcionar un hidrocarburo líquido desulfurado y desmetalizado; opcionalmente

15 en el que separar las sales de metales alcalinos de la segunda mezcla comprende filtrar, sedimentar o centrifugar la segunda mezcla para eliminar las sales de metales alcalinos y proporcionar el hidrocarburo líquido desulfurado y desmetalizado.

20 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que además comprende mezclar los sólidos separados con un líquido orgánico y separar los sólidos separados del líquido orgánico para proporcionar sólidos lavados; opcionalmente

en el que el líquido orgánico se selecciona de tolueno, xileno, hexanos y diésel; y/o

en el que el procedimiento

comprende además secar los sólidos lavados.

25 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que además comprende poner en contacto un hidrocarburo líquido que comprende compuestos de azufre con un metal alcalino fundido en su estado metálico y un agente de remate para proporcionar una mezcla del hidrocarburo líquido y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos; opcionalmente

en el que el metal alcalino es sodio; y/o

30 en el que el agente de remate es hidrógeno o un hidrocarburo acíclico de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, sulfuro de hidrógeno, amoníaco o una mezcla de dos o más de los mismos; y/o

en el que el contacto tiene lugar a una temperatura de 250 °C a 400 °C; y/o

en el que el contacto tiene lugar a una presión de 2757.9 a 10,342.1 kPa (400 a 1500 psi) y/o

35 en el que la mezcla del hidrocarburo líquido y las partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos se produce en una vasija del reactor y la primera mezcla y la mezcla tratada con azufre se producen en una vasija separada; y/o el procedimiento que además comprende producir electroquímicamente el metal alcalino en su estado metálico.

40 15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que además comprende poner en contacto una lechada o suspensión de coque de petróleo en un hidrocarburo líquido, en el que el coque de petróleo comprende compuestos de azufre, con metal alcalino fundido en su estado metálico y un agente de remate a una temperatura y presión elevadas para convertir al menos una parte del coque de petróleo en un combustible líquido para proporcionar una mezcla del hidrocarburo líquido, combustible y partículas que comprenden sulfuros de metales alcalinos;

opcionalmente

45 en el que la lechada o suspensión de coque de petróleo contiene de 1% en peso a 20% en peso de coque de petróleo basado en la masa total del coque de petróleo y el hidrocarburo líquido; además opcionalmente

en el que la lechada o suspensión de coque de petróleo contiene de 3% en peso a 15% en peso de coque de petróleo basado en la masa total del coque de petróleo y el hidrocarburo líquido; y/o

en el que el hidrocarburo líquido comprende un crudo virgen, bitumen, productos intermedios de refinería o un fueloil residual;

y/o

en el que el metal alcalino es litio, sodio o una de sus aleaciones; y/o en el que el agente de remate es hidrógeno, un hidrocarburo acíclico de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y una mezcla de dos o más de los mismos; y/o

en el que la presión elevada es de 2757.9 kPag (400 psig) a 10,342.1 kPag (1500 psig); y/o

5 en el que la temperatura elevada es de 250 °C a 400 °C; y/o

en el que la porción de coque de petróleo convertida en combustible líquido y sólidos inorgánicos es al menos 20% en peso; y/o

en el que el combustible líquido es un fueloil residual o una materia prima de refinería.

FIG. 1

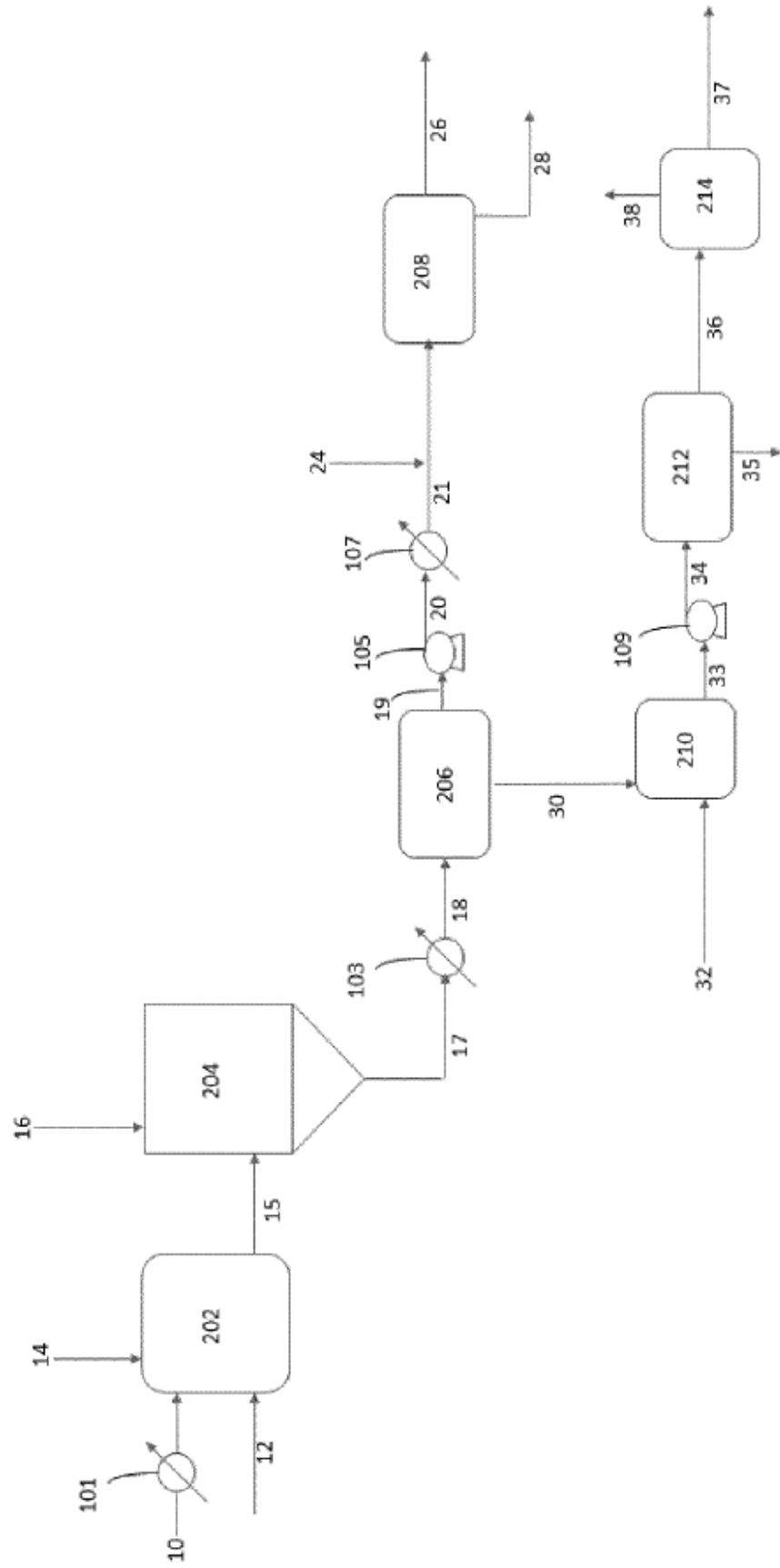


FIG. 2

