(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 288 947**

(51) Int. Cl.:
C10G 27/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01925278 .2**
(86) Fecha de presentación : **29.03.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1373438**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

(54) Título: **Catalizador de desmercaptanización no alcalino para composiciones de hidrocarburos.**

(73) Titular/es: **Framson Limited**
Bridge House 181, Queen Victoria Str.
London EC4V 4DZ, GB

(72) Inventor/es: **Konovalov, Alexei;**
Smirnov, Vladimir;
Konovalov, Vladimir y
Tarkhanova, Irina

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Catalizador de desmercaptanización no alcalino para composiciones de hidrocarburos.

Antecedentes de la invención

1. **Campo de la invención**

La invención se refiere a sistemas catalíticos que consisten en una parte activa y un componente inerte y destinados a la desmercaptanización (depuración) de composiciones de hidrocarburos, incluidos petróleo, destilados de petróleo, gasolinas, querosenos, combustibles para motores de chorro, combustibles para motores diesel y combustibles para calefacción, líquidos de gas natural, etc., a procedimientos para la producción de los catalizadores y a su uso en el campo mencionado antes.

2. **Descripción de la técnica anterior**

La desmercaptanización (depuración) oxidante de composiciones de hidrocarburos (por ejemplo, destilados de petróleo, combustibles, etc.) es un procedimiento bien conocido y que se practica ampliamente para la eliminación de mercaptanos malolientes, tóxicos y corrosivos y sustancias afines. Tal procedimiento está basado en la oxidación de mercaptanos con la formación de disulfuros inócuos. Los procedimientos en los que los hidrocaburos han sido tratados con oxígeno o un gas que contiene oxígeno en presencia de catalizadores de complejos metálicos, homogéneos o heterogéneos, y un agente alcalino (más frecuentemente una base cáustica acuosa), por ejemplo, el procedimiento UOP MEROX bien conocido, han logrado la máxima distribución.

El catalizador para la desmercaptanización oxidante debe satisfacer los siguientes importantes requerimientos:

- proporcionar una disminución de la concentración de azufre de mercaptano en los productos tratados a un nivel de tolerancia (usualmente de 3-10 ppm);
- trabajar de forma estable durante un tiempo largo;
- no contaminar un producto con impurezas perjudiciales;
- no contener componentes caros y venenosos;
- las composiciones de hidrocarburo no deben cambiar su color o hacerse menos estables después del tratamiento.

Además es deseable que el catalizador se pueda regenerar fácilmente.

Un catalizador comúnmente usado para la depuración alcalina es la ftalocianina de cobalto (véase, por ejemplo, documentos EP-A-0 394 571, DE-A-3008284, etc.). El uso de álcalis complica la tecnología a causa de que hay operaciones adicionales de separación de fases orgánicas y acuosas y eliminación de agua residual. Por ello no cesan los intentos de crear un procedimiento no alcalino eficaz.

Es conocido un número bastante grande de catalizadores y composiciones catalíticas para desmercaptanización no alcalina sobre la base de metales de transición. Se ha propuesto usar:

- complejos quelatantes, incluidos porfirinatos de metales de transición (Co, Cu, V, entre otros; documento EP-A-0 252 853);
- complejos de metales de transición (por ejemplo, Co, Cu, Ni, Fe) con ligandos tridentados y tetradentados que contienen al menos un grupo amida (documento FR-A-2573087);
- ftalocianinas de metales de transición (documento US-A-4159964);
- complejos de metales de transición con resinas de intercambio catiónico (Documento GB-A-1167017);
- productos de reacciones entre sales de metales de transición y tetracianotiofeno o tetracianoditiína (documento FR-A-2591610);
- sales cúpricas, por ejemplo, cloruro cúprico, en combinación con ácidos orgánicos, alquilaminas, alcanolaminas, aminoácidos o derivados de urea (documento GB-A-996500).

Frecuentemente se aplican varios óxidos como componentes inertes (soportes) para catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, en la solicitud FR-A-2591610 se señalan sílice, alúmina, aluminosilicatos, zeolitas. En el documento EP-A-0252853 se indica el usó de óxidos de Si, Al, Zr y Th y productos de su combinación con óxidos de silicio y otros elementos, por ejemplo, caolín, montmorilonita, etc. Otro soporte ampliamente utilizado es carbón activo, frecuentemente con varios aditivos. Así, en el documento GB-A-996500 se ofrece como componente inerte carbón activo modificado con fosfatos, por ejemplo, fosfatos amónicos.

En la técnica anterior no se menciona que combinaciones de óxidos de metales de transición y complejos de sales de metales de transición serían sistemas catalíticos eficaces para la desmercaptanización oxidante. Los solicitantes han encontrado de forma totalmente sorprendente que tales combinaciones de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno daban resultados excelentes. Así, la presente invención proporciona una nueva composición catalítica, el procedimiento para su producción y su uso en la desmercaptanización oxidante.

Sumario de la invención

Un objetivo de esta invención es proporcionar un nuevo catalizador que consiste en una parte activa y un componente inerte y destinado a la desmercaptanización (depuración) oxidante de composiciones de hidrocarburos, incluidos, petróleo, destilados de petróleo, gasolinas, querosenos, combustibles para motores de chorro, combustibles para motores diesel y para calefacción, gas natural, líquidos, etc. La parte activa contiene un metal de transición de los Grupos Ib, V-VIIb de la Tabla Periódica, Ni o Co, o mezclas de los óxidos indicados, y sales de metales de transición, y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. El componente inerte es un óxido de un elemento de los Grupos IIa, III, IV, u óxido de Fe, o un compuesto químico que incluye no menos de 95% de óxidos de los elementos indicados, o una mezcla de los compuestos antes indicados.

Otros objetivos de la invención proporcionan un procedimiento para preparar los sistemas antes mencionados y su uso en una desmercaptanización oxidante.

Consecuentemente, la presente invención proporciona un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, un procedimiento para preparar tales catalizadores y el uso de tales catalizadores.

Descripción detallada de la invención

El catalizador que se ofrece contiene 0,2-5% de óxidos de un metal de transición del Grupo Ib, Vb, VIb, VIIb de la Tabla Periódica, óxido de Ni o Co, o una mezcla de los óxidos de los (antes) mencionados metales. Como ejemplo, se pueden usar óxido cúprico como un óxido de un elemento del Grupo Ib, óxidos de Nb(V), V(V), Mo(VI), Cr(III) como óxidos de elementos de los Grupos Vb-VIIb.

El sistema catalítico contiene también 0,5-20% de una sal de un metal de transición. Se pueden seleccionar como metales de transición Co, Cu, Ni, Mn y otros. Como aniones de las sales se pueden usar cloruros, bromuros, carboxilatos y otros.

El sistema catalítico contiene 0,5-20% de compuesto orgánico que contiene nitrógeno. Puede ser:

(a) una amina, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, etilendiamina, trietilentetraamina, piridina;

(b) un aminoácido, por ejemplo, treonina, asparagina, hidroxiprolina, betaína, cisteína, serina;

(c) una amida, por ejemplo, formamida, dimetil-formamida, dimetilacetamida;

(d) una alcanolamina, por ejemplo, mono-, di-, trietanolamina o sus hidróxidos;

(e) derivados de urea, por ejemplo, urea y sus derivados alquílicos, y combinaciones de dos o más sustancias de este apartado.

El componente del sistema catalítico que se menciona en último lugar, que completa la composición a 100%, es un componente inerte. El componente inerte puede ser un óxido de un elemento de los Grupos IIa, III o IV, u óxido de Fe. Un óxido de un elemento de los Grupos IIa, III-IV puede ser, en particular, un óxido de Si, Al, Mg, Zr, Ti o La. El componente inerte puede ser también un compuesto químico (en particular, silicato o zeolita) que contiene no menos de 95% de los óxidos indicados, o una mezcla de los compuestos anteriores.

El procedimiento para la producción del catalizador incluye la formación de un óxido metálico altamente dispersado sobre la superficie del componente inerte impregnando éste con las sales metálicas de las soluciones acuosas, a lo que sigue su descomposición térmica a altas temperaturas en corriente de aire. En esta etapa se pueden usar, por ejemplo, nitratos, sulfatos, acetatos de metales de transición. Luego se impregna el producto con una solución de una sal de un metal de transición y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno disueltos en un disolvente orgánico. En esta etapa se pueden usar cloruros, bromuros o carboxilatos. El catalizador obtenido se secó luego al aire a temperatura ambiente y se calentó en corriente de aire.

La aplicación del catalizador en el procedimiento de desmercaptanización implica el paso de las composiciones de hidrocarburo que contienen mercaptano, entre ellas petróleo, destilados de petróleo, gasolinas, querosenos, combustibles para motores a chorro, combustibles para motores diesel y combustible para calefacción, gas natural, líquidos, etc., a través de un lecho estático o fluidizado del catalizador a 10-80ºC en presencia de aire u otro tipo de gas que contiene oxígeno. El gas que contiene oxígeno es oxígeno o un gas con no menos de 5% de oxígeno. El procedimiento se practica a presión normal o más alta hasta 1000 kPa.

Ejemplo

A. *Preparación del catalizador*

Se calcinó al aire durante 2 h a 450ºC SiO_2 (gel de sílice macroporosa con una superficie específica de 250 m^2/g). Luego se trató la sílice calcinada con solución acuosa concentrada de nitrato cúprico en una cantidad correspondiente a 0,3 g de CuO por 100 g del soporte. La pasta formada se mantuvo al aire durante una hora a temperatura ambiente y luego se calcinó por paso de una corriente caliente de aire (1 h a 100ºC y 2 h a 550ºC). Luego se enfrió a temperatura ambiente y se sometió a vacío. Posteriormente se añadió en vacío una solución al 30% de DMF en acetonitrilo, en una cantidad de 14 ml de DMF por 100 g de sílice, y una solución de $CuCl_2$ al 1,5% (5 g de $CuCl_2$ por 100 g de sílice). La mezcla se calentó a 50ºC durante 2 h, luego se separó un residuo sólido y se trató con una corriente de aire a temperatura ambiente. Se calcularon los contenidos de $CuCl_2$ y DMF en los catalizadores como diferencia entre la cantidad inicial de un reactivo y su contenido en la solución después de la separación del catalizador. El catalizador A obtenido contiene 0,3% de CuO, 5% de DMF y 3,5% de $CuCl_2$.

De la misma manera se obtuvieron los catalizadores siguientes:

B CuO, 1,2%; CoO, 1,5%; piridina, 9%; DMF, 5%; $CuBr_2$, 6%; resto, Al_2O_3.

C CuO, 2,5%; monoetanolamina, 14%; $CuCl_2$, 2,5%; resto, mezcla de SiO_2 y Al_2O_3 (1:1 en peso).

D CuO, 0,2%; monoetanolamina, 4%; $CuCl_2$, 3%; resto, aluminosilicato (Al_2O_3, 44%; SiO_2, 54,5%; La_2O_3, 1,5%).

E CuO, 0,4%; hidroxiprolina, 2,2%; $CuCl_2$, 0,8%; resto, aluminiosilicato (Al_2O_3, 41%; SiO_2, 53%; Na_2O, 0,2%; MgO, 1,2%; Fe_2O_3, 1,6%; TiO_2, 3%).

Para ensayos comparativos se preparó un catalizador similar, F, que no contenía óxido de un metal de transición añadido previamente: DMF, 5%; $CuCl_2$, 5%; resto, SiO_2).

B. *Ensayos de depuración*

En los ensayos estándar se usó queroseno (intervalo de p.eb. 140-240ºC) con los parámetros siguientes:

Contenido total de azufre, 0,19%

Contenido de azufre de mercaptano, 0,009-0,011%

Acidez en mg de KOH por 100 ml de queroseno, 0,63

Contenido de resinas en mg por 100 ml de queroseno, 2,5.

Se hizo pasar queroseno con aire disuelto a una velocidad importante a través de una columna rellena con 20 g de catalizador a temperatura ambiente y presión normal. No se realizó una saturación adicional del catalizador o el queroseno con oxígeno. El resultado se consideró satisfactorio si en la producción del reactor el contenido de azufre de mercaptano en el queroseno no excedía de 3 ppm. No se detectó cobre en el producto del reactor por métodos analíticos con una sensibilidad en cuanto al metal de aproximadamente 0,5 ppm. La acidez media del producto era de 0,22 mg de KOH por 100 ml de queroseno. El contenido de resinas y el contenido total de azufre después de la depuración no cambiaron. El color del queroseno no cambió. El almacenamiento del producto purificado en recipientes metálicos no dio por resultado un cambio de color ni cualquier otra alteración.

Los resultados de los ensayos que representan la actividad de varios catalizadores se presentan en la Tabla 1. La actividad se caracterizó como la velocidad espacial máxima del suministro de queroseno cuando la depuración permanecía satisfactoria.

TABLA 1

Catalizador	T, ºC	Velocidad espac., h^{-1}
A	25	25
B	25	35
C	25	40
D	25	60
E	25	55
F (comparativo)	25	15
E	40	60
E	63	60
E	80	48

Se deduce claramente de la Tabla que los catalizadores tienen una actividad alta. La composición catalítica F que no contiene un óxido metálico da los resultados peores.

La posibilidad de realizar el proceso en un reactor de lecho fluido se ensayó con el catalizador D como ejemplo. El grado de depuración requerido se alcanzó a una velocidad espacial de alimentación de queroseno de aproximadamente 60-65 h^{-1}. Así, los resultados no fueron peores que para un catalizador de lecho estático. La saturación preliminar de queroseno con oxígeno permitió aumentar la velocidad de alimentación del material de partida hasta 80 h^{-1}. El empleo de un gas que contenía 10% de Oxígeno y 90% de nitrógeno (una mezcla de nitrógeno y aire) dio a la presión de 200 kPa el mismo resultado que el obtenido en presencia de aire a la presión normal.

La duración del trabajo continuo de un catalizador con la velocidad volúmica de queroseno de aproximadamente 40 h^{-1} se determinó para el catalizador E como ejemplo. Se midió el volumen de queroseno purificado con un catalizador dado hasta que fuera necesaria su regeneración. La regeneración del catalizador se hizo por tratamiento con aire a 500ºC durante 2 h, impregnación con solución de $CuCl_2$ y monoetanolamina en acetonitrilo durante 1,5 h y posterior calcinación a 100ºC. En la Tabla 2 se presentan los datos, que demuestran la estabilidad de la actividad catalítica antes y después de la regeneración.

TABLA 2

Catalizador	T ºC	Queroseno depurado, L/catalizador, dm^3
E	25	6200
E	40	6700
E	63	6000
E	80	5500
E	25*	680
F (comparativo)	25	750

* la velocidad espacial del queroseno 25 h^{-1}.

Se puede deducir de la Tabla 2 que los catalizadores preparados de acuerdo con la invención son muy estables. Por el contrario, el catalizador F, que no contiene óxido de metal de transición, no mantiene la eficacia de depuración necesaria al cabo del paso de 750 volúmenes de queroseno por 1 volumen del catalizador. La regeneración permite restaurar completamente la actividad de un catalizador. La estabilidad del catalizador nuevo y el regenerado es la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la desmercaptanización (depuración) de composiciones de hidrocarburos, que comprende 0,2-5% de óxidos de un metal de transición del Grupo Ib, Vb, VIb, VIIb de la Tabla Periódica, óxido de Ni o Co, o una mezcla de óxidos de los anteriores metales, y 0,5-20% en peso de una sal de un metal de transición y 0,5-20% de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, y hasta completar a 100% un componente inerte como soporte,

en el que el componente inerte es un óxido de elemento de los Grupos IIa, III o IV, u óxido de Fe, o un compuesto químico que contiene no menos de 95% de los óxidos mencionados, o iuna mezcla de ellos; sílice o alúmina, o una mezcla de ellos; y

en el que los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno son amina, o amida, o aminoácido, o alcanolamina o derivados de urea, o una combinación de dos o más sustancias de este grupo.

2. El catalizador de la reivindicación 1, en el que la sal del metal de transición es un cloruro o bromuro.

3. El catalizador de la reivindicación 1, en el que el componente inerte es sílice o alúmina o su mezcla.

4. Un procedimiento para la preparación del catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto inerte se impregna con una solución de una sal de un metal de transición, el producto resultante se calcina en corriente de aire para la formación del óxido metálico y la sal del metal de transición y los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno se descomponen desde una solución en un disolvente orgánico.

5. El uso del catalizador según la reivindicación 1 para la desmercaptanización oxidante de composiciones de hidrocarburos, en el que éstas se hacen pasar a través de un lecho estática o fluidizado de un catalizador a 10-80ºC.

6. El uso de un catalizador según la reivindicación 5, en el que la presión es de 100 a 1000 kPa (1-10 atm.)

7. El uso de un catalizador según la reivindicación 5, en el que la desmercaptanización se realiza en presencia de aire, u oxígeno, o gas que contiene no menos de 5% de oxígeno.