

AÑO 1958

Expediente núm.



243346

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

STAMICARBON N.V.

, de nacionalidad holandesa domiciliado en 2 van der Maesenstraat callebox Heerlen, Holanda.

Núm.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA CANTIDAD DE TIOPENOS EN HIDROCARBUROS AROMATICOS"

Nº 9135

Agente Sr. ELZABURU

243345

29 AGO 1958

P.- 17.243

1012 S.

243345



1958

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA CANTIDAD DE TIOFENOS EN HIDROCARBUROS AROMATICOS"

Este invento se refiere al tratamiento de hidrocarburos aromáticos con ácido sulfúrico para la eliminación de tiofenos.

5 El benceno bruto y los homólogos del benceno brutos se obtienen lavando el gas de hornos de cok con un aceite de alquitrán y destilando a continuación con vapor el aceite de alquitrán para liberarlo de la mezcla de hidrocarburos aromáticos absorbidos - formada principalmente por benceno, tolueno y xileno, aunque contiene también algunas otras sustancias. Una nueva purificación de la mezcla de hidrocarburos

10



243345

aromáticos se efectúa por rectificación, en la cual, además de ciclopentadieno, obtenido en las primeras pasadas, se obtienen fracciones formadas por benceno, tolueno y xileno.

5 Estas fracciones están tan impurificadas como para hacerlas inadecuadas para muchas aplicaciones, por ejemplo, para su empleo como combustibles de motores. Junto con los compuestos no saturados, que tienen tendencia a la formación de gomas y a la decoloración, contienen compuestos orgánicos de azufre, como tiofeno y metil-tiofeno.

10 Es habitual la separación de los compuestos no saturados por tratamiento del benceno, tolueno o xileno impuros con ácido sulfúrico más o menos concentrado, por ejemplo, ácido sulfúrico al 80 - 96% en peso.

15 En este tratamiento - que puede realizarse en forma discontinua en recipientes con agitación, o en forma continua, por ejemplo, en una columna de relleno en la que se ponen en contacto los hidrocarburos aromáticos impuros y el ácido sulfúrico que pasan en contracorriente - los compuestos no saturados se convierten en productos de peso molecular más elevado y forman con el ácido sulfúrico un denominado alquitrán ácido. El benceno y los homólogos del benceno purificados de este modo se someten a continuación a un lavado con sosa cáustica y se destilan de nuevo. Mediante el tratamiento con ácido sulfúrico se elimina parte de los tiofenos presentes originalmente.

25 El presente invento proporciona un perfeccionamiento en el tratamiento de tipo continuo. El procedimiento de acuerdo con el invento para reducir la cantidad de tiofenos en los hidrocarburos aromáticos por tratamiento de los mismos con ácido sulfúrico, comprende el paso del ácido sulfúrico

30



2

43345

y del líquido hidrocarburado en forma continua y en contracorriente a través de una columna vertical cargada con materiales de relleno, pasando el líquido hidrocarburado hacia arriba por la columna y pulsando los líquidos durante su paso a través de la columna.

La extensión en la cual se reduce el contenido en tiofeno de un hidrocarburo mediante el tratamiento en contracorriente con ácido sulfúrico depende desde luego de diversos factores, incluyendo la concentración del ácido sulfúrico y las cantidades de hidrocarburo y ácido sulfúrico que pasan en contacto por unidad de tiempo. Sin embargo, a igualdad de los otros factores, se ha visto que la operación de comunicar pulsaciones al líquido conduce a un importante perfeccionamiento en la eliminación de tiofeno. Por otra parte, mediante una elección apropiada de la concentración del ácido y otras condiciones del tratamiento, incluyendo la frecuencia de las pulsaciones y la relación hidrocarburo-ácido sulfúrico que pasan en contracorriente, es posible, aplicando el procedimiento de acuerdo con el invento, reducir el contenido en tiofeno en una extensión mayor de la que es posible cuando se realiza el tratamiento con ácido en la forma primitiva. Así, mediante un proceso continuo de acuerdo con el presente invento, es posible reducir el contenido en tiofeno de un benceno que contenga hasta 6500 mg de tiofeno por kg de benceno a por debajo de 13 mg por kg de benceno, utilizando ácido sulfúrico de una concentración del 95% en peso. Hasta ahora solamente había sido posible reducir el contenido en tiofeno del benceno u homólogos del benceno en este grado por tratamiento del benceno u homólogos del benceno en forma discontinua en fases, por ejemplo, en dos etapas, con ácido sulfú-

29A

43345



5 rico, utilizando en ambas etapas ácido sulfúrico muy concentrado que tuviera un porcentaje del 99,5% en peso. Los procesos discontinuos son laboriosos y engorrosos, particularmente si se han de tratar grandes cantidades de hidrocarburo. Por otra parte, el aparato ocupa mucho sitio y se necesita una cantidad considerable de energía para dispersar el ácido sulfúrico en el benceno que se ha de purificar asimismo, el tratamiento es bastante costoso en ácido sulfúrico, ya que en las dos fases debe utilizarse ácido sulfúrico de la misma
10 concentración. Además, se sulfona una cantidad apreciable de benceno, que de este modo se pierde.

15 Con objeto de evitar que se ensucien los cuerpos de relleno de la columna cuando se lleva a cabo el presente invento, el hidrocarburo aromático puede someterse a una purificación previa en una fase anterior en forma de un tratamiento con ácido sulfúrico, dispersándose este ácido sulfúrico en el hidrocarburo por sistemas mecánicos. El que sea ventajoso realizar dicha purificación previa depende de la naturaleza de la impureza y del grado en que esté impurificado el hidrocarburo
20 que se ha de purificar. Si contiene, por ejemplo, 1 g aproximadamente de ciclopentadieno por kg, es conveniente la purificación previa, puesto que el ciclopentadieno forma un alquitrán ácido insoluble en ácido sulfúrico.

25 El ácido sulfúrico utilizado en el lavado en contracorriente debe tener preferentemente una concentración del 95% en peso o más. Si se efectúa una purificación previa, el ácido sulfúrico empleado en este tratamiento no precisa ser de una concentración tan elevada como el que se emplea en la columna de lavado; es suficiente una concentración del 75 al
30 95%, de modo que puede emplearse perfectamente el ácido que

243345

29A

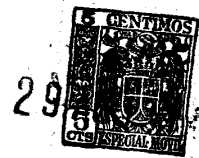


sale de la columna de lavado en contracorriente, añadiéndole ácido nuevo si fuese necesario.

5 La frecuencia de la pulsación tiene influencia sobre el grado de eliminación de los tiofenos y los resultados que pueden obtenerse con una pulsación determinada dependen en parte de las dimensiones de la columna. Con objeto de reducir la cantidad de tiofenos hasta menos de 13 mg. de tiofenos por kg. de hidrocarburo, utilizando una columna de lavado de dimensiones técnicas normales (es decir, 5-10 m. de altura), sometemos los líquidos durante su paso a través de la columna a una pulsación que tenga una frecuencia de 100-300 impulsos por minuto.

15 Ha sido ya propuesto poner en contacto benceno y ácido sulfúrico en contracorriente en un aparato horizontal, mientras se comunican pulsaciones al contenido del aparato (Memoria de la Patente Británica nº 404.005). El aparato de acuerdo con esta propuesta se divide en una serie de compartimentos, de forma que en un grupo de estos compartimentos tenga lugar una separación entre el benceno y el ácido sulfúrico debida a la diferencia en peso específico, mientras que en los compartimentos adyacentes el ácido sulfúrico se mezcla nuevamente con el benceno como resultado de la pulsación. Mediante este procedimiento no es posible eliminar los tiofenos del hidrocarburo en un grado elevado. .

25 Los cuerpos de relleno utilizados en el proceso de acuerdo con el invento deben ser preferentemente de una construcción tal que el espacio libre en la columna rellena ascienda a un 50-96% del espacio ocupado por los cuerpos de relleno y el benceno u homólogo del benceno a purificar se hace pasar a través de la columna de lavado como una fase



243345

continua, esto es, en una corriente ininterrumpida, mientras que el ácido sulfúrico se distribuye sobre los cuerpos de relleno como fase discontinua. Como resultado de la pulsación, la película de ácido sulfúrico se divide parcialmente en gotas.

5 Es posible asimismo hacer que el benceno disperso en gotas ascienda como fase discontinua a través del ácido sulfúrico que forma la fase continua. Sin embargo, con benceno como fase continua, la amplitud de la pulsación puede ser mayor. Con objeto de obtener una eliminación completa de los tiofenos es conveniente utilizar el máximo desplazamiento posible del líquido por pulsación. Aunque el volumen de líquido desplazado por las pulsaciones depende, para una superficie determinada del émbolo, de la frecuencia y de la carrera del émbolo que provoca la pulsación, existe un límite al desplazamiento volumétrico, esto es, el desplazamiento al cual empiezan a moverse los cuerpos de relleno, y esto tiene lugar antes si la fase continua está formada por el ácido sulfúrico.

10 La figura 1 del dibujo adjunto es una gráfica que representa la relación entre el grado de eliminación del tiofeno y la frecuencia de las pulsaciones, según se observa en las experiencias. Se indica asimismo la influencia del volumen desplazado por las pulsaciones y la influencia de la cantidad de benceno alimentada.

20 Las curvas representadas en la gráfica se refieren todas a la purificación de benceno que contenga 6500 mg de tiofeno por kg de benceno. El tratamiento se realizó con 4% en volumen de ácido sulfúrico del 95% en peso, en una columna que tenia un diámetro de 10 cm. rellena en una longitud de 6,8 metros con silletas de Berl de 1,25 cm; no se realizó ninguna purificación previa. La temperatura en la columna se man-



243345

tuvo a 18° C.; la fase continua estaba formada por el benceno.

El contenido en tiofeno del benceno purificado se representa en las ordenadas (escala logarítmica); las abscisas representan la frecuencia de pulsación en impulsos por minuto, lo que corresponde al número de revoluciones por minuto del eje de manivela que acciona el impulsor.

En los casos representados por las curvas A_1 y A_2 , el volumen desplazado por las pulsaciones fué de 600 litros por hora, alimentándose respectivamente cantidades de 1/4 y 1/2 litro de benceno por hora y centímetro cuadrado de sección de la columna. En los casos representados por las curvas B_1 y B_2 se introdujeron respectivamente las mismas cantidades de benceno que para A_1 y A_2 , pero aquí el volumen desplazado por las impulsaciones fué de 300 litros por hora.

Se encontró que en cada caso la cantidad de tiofeno eliminada fué máxima en el intervalo de frecuencias de 100 a 300 impulsos por minuto.

Si se eleva la temperatura en la columna, puede aumentarse el suministro de benceno; por ejemplo, a una temperatura de unos 40°C. y una alimentación de un 4% en volumen de ácido sulfúrico de 95% en peso, la alimentación de benceno puede ser de 1,5 litros por centímetro cuadrado de sección de la columna. Si se utiliza un ácido más concentrado, por ejemplo, del 99% en peso, la introducción de benceno puede ser en este caso de 2,5 litros por hora y por cm cuadrado de la sección de la columna.

La temperatura debe mantenerse por debajo de unos 45° C., pues en caso contrario se perdería una cantidad demasiado grande de hidrocarburos a purificar debido a la sulfonación.



243345

Estas cifras se refieren a columnas con una longitud de unos 7 metros. Si se utilizan columnas más largas, la carga se puede aumentar de acuerdo con ello. Para evitar o reducir el depósito de alquitrán ácido sobre los cuerpos de relleno, se recomienda el empleo de cuerpos de relleno de porcelana esmaltada. Como éstos son considerablemente más caros que los cuerpos de relleno de porcelana sin esmaltar, es conveniente llenar solamente la parte inferior de la columna, esto es, aproximadamente $1/3$ de la longitud de la columna, con cuerpos de relleno esmaltados y utilizarlos sin esmaltar en el resto de la columna, puesto que el depósito de alquitrán ácido solamente tiene lugar en la parte inferior de la columna. El depósito de alquitrán ácido puede reducirse o evitarse asimismo si se emplean cuerpos de relleno en forma de anillos de relleno sin vidriar y los anillos de la parte inferior de la columna tienen un diámetro suficientemente grande; es adecuado por ejemplo, emplear anillos de 2,54 cm. en el tercio inferior de la columna y anillos de 1,52 cm. en el resto de la columna.

Para los cuerpos de relleno puede emplearse en lugar de porcelana otro material, por ejemplo, un metal o aleación metálica que no sea atacado por el ácido sulfúrico concentrado o/y el alquitrán ácido.

Si al cabo de un cierto período de empleo de los cuerpos de relleno presentaran suciedad, pueden limpiarse mediante ácido sulfúrico, deteniendo simplemente la introducción de benceno y continuando la introducción de ácido sulfúrico y la pulsación. Los cuerpos de relleno pueden limpiarse alternativamente con agua, con vapor o con una solución alcalina. Es conveniente asimismo colocar en la columna algu-

243345



5 nos re-distribuidores sobre los que el ácido que desciende en forma de gotas o de película se acumula y se re-distribuye automáticamente sobre los cuerpos de relleno con lo cual se neutralizan los efectos perjudiciales de pared y canalización.

El proceso de acuerdo con el invento se explicará todavía a modo de ejemplo, haciendo referencia a la Fig. 2 del dibujo, que es un esquema de un aparato para la realización del proceso.

10 En esta figura, 1 representa una columna, que puede ser de unos 10 metros de largo y tener un diámetro de 50 cm. En la columna existen 3 capas de cuerpos de relleno (A, B y C), por ejemplo, anillos Raschig de 1,27 cm. Entre cada dos capas sucesivas existen redistribuidores 2.

15 La columna 1 se conecta a través de un conducto 3 con un pulsador 4, que está conectado a su vez, por un conducto 5, a un tanque amortiguador 6 lleno en parte con benceno o un homólogo de benceno. El pulsador 4 consta de un cilindro en el que se comunica un movimiento de vaivén a un disco montado sobre un eje. Tanto el recipiente tampón 6 como el pulsador 4 y los conductos 3 y 5 están llenos de benceno o un
20 homólogo de benceno.

25 A través del conducto 13 se pulveriza ácido sulfúrico nuevo sobre la capa superior de cuerpos de relleno en la cabeza de la columna. El ácido sulfúrico gastado se hace salir por el fondo de la columna a través del conducto 14 a un tanque 15.

30 Si fuese necesario, por ejemplo, a causa del elevado contenido en ciclopentadieno de los hidrocarburos a purificar, el ácido sulfúrico gastado puede llevarse mediante una bomba

29



243345

del tanque 15 a través de un conducto 16 al recipiente de mezclado 8, que está provisto de un agitador. El benceno u homólogos de benceno se introducen en este recipiente de mezclado mediante el conducto 7.

5 Del recipiente mezclador 8 la mezcla pasa a un recipiente de separación 9, en el que se deposita el ácido sulfúrico con las impurezas arrastradas, impulsándose con una bomba la capa superior - los hidrocarburos pre-purificados - a través del conducto 10 hasta la parte inferior de la columna 1. Los hidrocarburos a purificar pasan a través de la columna en forma de fase continua y se hacen salir, a través del conducto 12, a un taller de lavado con carbonato sódico (no representado), para la eliminación de los restos de ácido.

15 La columna 1 está provista de un indicador de nivel 17, mediante el cual se comprueba y controla la posición de la capa límite entre los hidrocarburos y el ácido sulfúrico gastado que se acumula en la parte inferior de la columna.

20 La parte superior de la columna está provista de una camisa 18, a través de la cual puede hacerse circular agua de refrigeración o agua caliente. Se utiliza agua de refrigeración si el benceno u homólogos del benceno a purificar se introducen en pequeñas cantidades o si se emplea ácido sulfúrico muy concentrado; en el caso inverso, la temperatura de reacción en la columna se eleva haciendo pasar agua caliente a través de la camisa.

25 Las paredes de la parte inferior de la columna están provistas de una espiral de calefacción de inducción 19. Si los hidrocarburos a purificar contienen solamente una pequeña cantidad de sustancias formadoras de alquitrán ácido, los hidrocarburos a purificar pueden introducirse directamente en



243345 29 AGO 1956

la columna a través de los conductos 7 y 7a sin ser purificados previamente.

5 Es posible asimismo hacer salir simultáneamente hidrocarburos purificados de la cabeza de la columna a través del conducto 12 y un producto menos completamente purificado a través de los conductos 20 y/o 21.

10 Mediante el aparato descrito en lo anterior pueden liberarse completamente de tiofeno hidrocarburos aromáticos impuros tales como las fracciones brutas de benceno, tolueno y xileno obtenidas lavando los gases de cok con aceite de alquitrán, expulsando los hidrocarburos absorbidos en el aceite de alquitrán y rectificando la mezcla expulsada.

15 Por ejemplo, el contenido en tiofeno de una fracción bruta de benceno, de 5000 a 9000 mg de benceno, se redujo a menos de 13 mg por kg de benceno - en la mayoría de los casos 1-5 mg/kg de benceno - mediante una pre-purificación del benceno bruto con un 1% en volumen de ácido nuevo, o con el ácido gastado procedente de la columna de lavado, introduciendo el benceno en la columna a la velocidad de 4 metros cúbicos
20 por hora y utilizando 3-4 % en volumen de ácido sulfúrico de 98-99% en peso, calculado sobre la cantidad de benceno a una temperatura de 30° C. en la columna y con una frecuencia del eje de manivela del pulsador de 200 r.p.m. El volumen desplazado por la pulsación fué de 1,25 litros por carrera, medido
25 en la columna vacía, siendo la columna de 500 mm de diámetro. La carrera en la columna vacía es entonces de unos 6 mm.

30 Las pérdidas de benceno ascienden solamente al 1,5%. Cuando la carga de benceno de la columna se redujo a 2,5 m³ por hora y el suministro de ácido sulfúrico ascendió a un 4-5% en volumen de ácido sulfúrico del 98,5-99,5% en peso, el con-



29

243345

tenido en tiofeno descendió por debajo de 0,2 mg de tiofeno por kg de benceno, mientras que las pérdidas en benceno fueron del 2%.

5 Introdiciendo una salida de descarga a los $\frac{2}{3}$ de la altura de la columna por medio del conducto 20 y otra a $\frac{1}{3}$ de la altura de la columna a través del conducto 21, fué posible recuperar simultáneamente un benceno que contenía unos 100 mg de tiofeno por kg y un benceno con unos 500 mg de tiofeno por kg., respectivamente.

10 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 29 de Julio de 1.957 bajo el número 219.442, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para reducir la cantidad de tiofenos en hidrocarburos aromáticos por tratamiento de los mismos con ácido sulfúrico, cuyo procedimiento comprende el paso del ácido sulfúrico y del líquido hidrocarburado continuamente y en contracorriente a través de una columna vertical llena de cuerpos de relleno, haciendo pasar el líquido hidrocarburado hacia arriba por la columna y pulsando los
30 líquidos durante su paso a través de la columna.

243345



2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se comunican a los líquidos de 100 a 300 impulsos por minuto.

5 3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el líquido hidrocarburado se somete a un tratamiento previo con ácido sulfúrico antes del tratamiento en la columna, mediante mezcla mecánica del ácido sulfúrico con el hidrocarburo, dejando que sedimente el ácido.

10 4º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el tratamiento previo se realiza con ácido que sale de la columna.

15 5º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el hidrocarburo se hace pasar a través de la columna en forma de fase continua y el ácido sulfúrico como fase discontinua.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la columna está rellena de forma que quede un espacio libre en la columna rellena que ascienda al 50-96% del espacio ocupado por los cuerpos de relleno.

20 7º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la parte inferior de la columna está llena de cuerpos de relleno vidriados y el resto con cuerpos de relleno sin vidriar.

25 8º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la columna tiene una longitud de unos 7 metros y la velocidad a la que se introduce el hidrocarburo a purificar en la columna es de 1,0-2,5 litros por cm. cuadrado de sección de columna; el consumo de ácido sulfúrico es de 3-5% en volumen referido al volumen del hidrocarburo, teniendo el ácido sulfúrico una concentra-

30



0. 1958

243345

ción por lo menos del 95%, la temperatura en la columna no es superior a 45° C. y la carrera de pulsación calculada para la columna vacía es de unos 6 mm.

5 9º.- Un procedimiento para la eliminación de tiofenos de hidrocarburos aromáticos mediante tratamiento con ácido sulfúrico esencialmente tal como se ha descrito aquí haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

10 10º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones precedentes en el que por lo menos una fracción de los hidrocarburos se hace salir por una o más posiciones a lo largo de la columna, así como por la parte superior de la misma.

15 11º.- Un procedimiento para reducir la cantidad de tiofenos en un hidrocarburo aromático esencialmente tal como se ha descrito aquí haciendo referencia a la figura 1 ó a la figura 2 de los dibujos adjuntos.

12º.- Un procedimiento para reducir la cantidad de tiofenos en hidrocarburos aromáticos.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

20 AGO 1958
F.A.

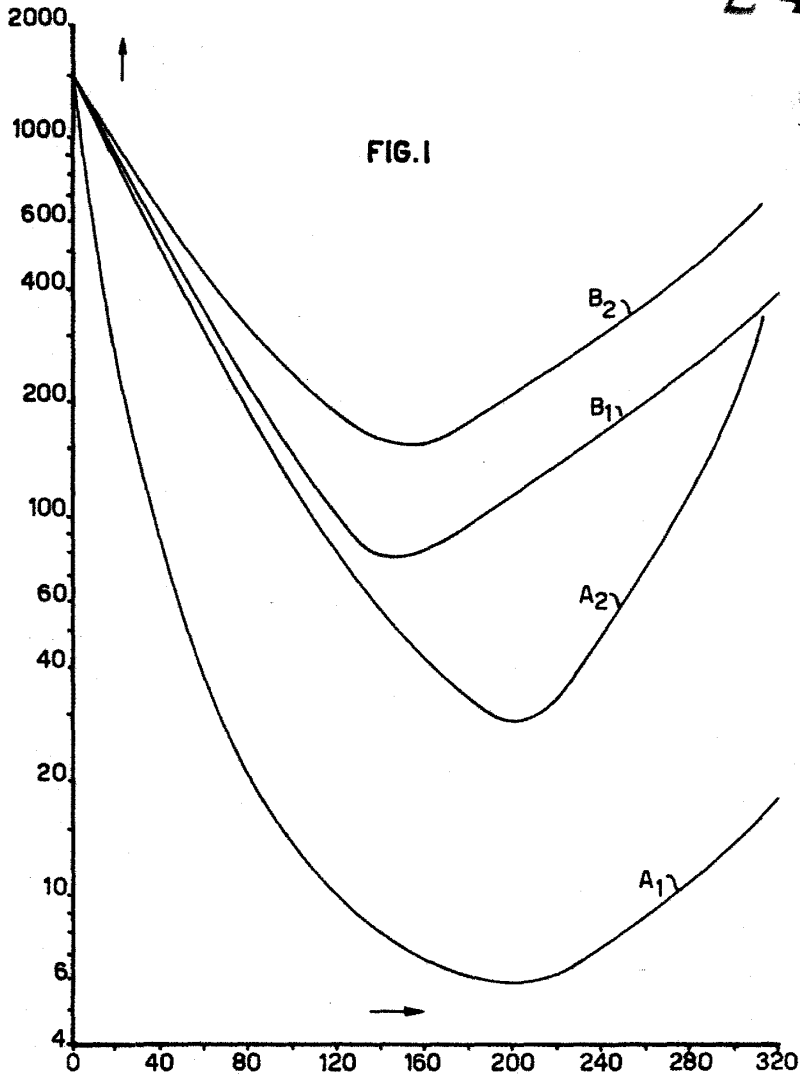
Secretaría de Elizabeth
Per Fokan

P17243



20/10/19

243345



Chela

