

27 MAR 1965

307096

P. - 27.856

P.2343 Sp.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

» PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR ACIDO SULFURICO «

La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar ácido sulfúrico que contiene material carbonoso sólido suspendido.

En las operaciones industriales se usan grandes cantidades de ácido sulfúrico, por ejemplo como agente deshidratante, como catalizador en los procedimientos de alcoholación, y como absorbente de olefinas. Sin embargo, tal utilización tiene la desventaja de que el ácido sulfúrico, particularmente el ácido de una concentración relativamente alta, reacciona también como agente oxidante, de tal forma que el ácido

307096



se contamina rápidamente con carbono y material carbonoso sólido análogo, que se producen como productos secundarios de la operación deseada. Tal material carbonoso se tiene que eliminar para evitar dificultades en el procedimiento, y para
5 permitir la utilización posterior del ácido gastado. La eliminación del material carbonoso se suele realizar por procedimientos de filtración, los cuales son difíciles debido a la naturaleza coloidal del material carbonoso.

La presente invención se refiere a un procedimiento
10 para purificar ácido sulfurico que contiene material carbonoso suspendido, el cual comprende añadir sulfuro de hidrógeno al ácido, y separar del ácido el material carbonoso coagulado. La adición de sulfuro de hidrógeno sirve para realizar la coagulación del material carbonoso, que posteriormente se puede
15 eliminar del ácido con mayor facilidad.

Las soluciones de ácido sulfurico que se emplean de forma adecuada en el procedimiento de la presente invención tienen concentración variable y tienen un contenido variable en material carbonoso, termino que, tal como aquí se emplea,
20 se usa para indicar carbono, alquitranes, gomas y materiales análogos, tales como los que se forman en las operaciones industriales anteriormente mencionadas. En el procedimiento de la presente invención se obtienen los mejores resultados cuando la concentración de la solución de ácido sulfurico está
25 comprendida entre 20% y 95% de sulfato de hidrógeno, aunque se prefieren las soluciones que tienen entre 30% y 80% en peso de sulfato de hidrógeno, y se obtiene la utilización optima del procedimiento de la presente invención cuando la solución de ácido contiene entre 40% y 60% en peso de sulfato de hidrógeno.
30

307096

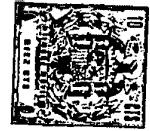


El contenido del material carbonoso presente en el ácido estará determinado en gran parte por el origen del ácido y las condiciones bajo las que se ha empleado. En el procedimiento de la presente invención se emplean de forma adecuada las soluciones de ácido sulfúrico que contienen entre 1 y 100 g de materiales carbonosos por Kg de solución, aunque se prefiere la utilización de soluciones que contengan entre 2 y 20 g (y particularmente 4 y 10 g) de material carbonoso por kg de solución.

La presente invención es particularmente útil para purificar ácido sulfurico gastado que ha sido usado en la manufactura de alcoholes a partir de olefinas, particularmente en la manufactura de alcoholes inferiores tales como alcohol isopropilico y alcohol sec-butilico a partir de las olefinas inferiores correspondientes. En este procedimiento, una corriente hidrocarbonada que contiene olefina se pone en contacto con ácido sulfurico de concentración adecuada, por ejemplo una concentración comprendida entre 65% y 85% en peso. La olefina se absorbe en el ácido y se convierte en un sulfato de alconilo. A continuación se hidroliza este por adición de agua y se forma el alcohol deseada, que se separa del ácido gastado. Los ácidos gastados típicos tienen una concentración comprendida entre 45% y 55% en peso, y contienen de 2 a 20 g de material carbonoso por kg de ácido, y frecuentemente de 4 a 10 g de material carbonoso por kg de ácido. El ácido gastado se puede purificar mediante el procedimiento de la presente invención, y reconcentrar y reciclar a la zona de puesta en contacto con la olefina.

El procedimiento de la presente invención comprende añadir sulfuro de hidrógeno al ácido, para coagular el mate-

307096



rial carbonoso suspendido. El sulfuro de hidrógeno se emplea en cualquiera forma conveniente, aunque se consiguen ventajas particulares con el sulfuro de hidrógeno gaseoso. Generalmente, el sulfuro de hidrógeno se añade al ácido sulfúrico en cantidades comprendidas entre 10 y 1000 ppm. Sin embargo, se añaden preferiblemente cantidades de sulfuro de hidrógeno comprendidas entre 100 y 500 ppm, y en la forma de realización más preferida de la presente invención, es decir, en el tratamiento de soluciones de ácido gastado que se producen en la absorción de olefinas, son satisfactorias las adiciones de sulfuro de hidrogeno comprendidas entre 100 y 300 ppm.

Después de la adición del sulfuro de hidrógeno, las partículas coaguladas de material carbonoso se separan del ácido por métodos usuales. Tales métodos incluyen filtración tal como haciendo pasar el ácido a través de un lecho de arena gruesa o material similar, o por decantación después de uno o más periodos de sedimentación comprendidos en el caso típico entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6 horas en una etapa, y hasta 48 horas en una segunda etapa.

El procedimiento de la presente invención tiene como resultado la concentración del material carbonoso; en el caso típico se obtiene en la primera etapa una concentración comprendida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 veces mayor, y en la segunda etapa se obtiene una concentración prácticamente total. El ácido, tal como se obtiene del sistema de filtración o sedimentación, es adecuado para su utilización en posteriores operaciones industriales, o bien, como alternativa, se puede purificar más mediante métodos anteriormente conocidos.



En el procedimiento de la presente invención se suelen precipitar ciertas cantidades de azufre y/o sulfuros metálicos. La cantidad de tales materiales es despreciable y su formación no interfiere con la sedimentación o filtración del material carbonoso coagulado.

Ejemplo

El ácido sulfurico utilizado en este Ejemplo se obtuvo como ácido gastado procedente de una instalación en la que se fabricaban alcoholes a partir de olefinas. El ácido gastado tenia una concentración que variaba entre 48% y 52% en peso, y la cantidad de material carbonoso presente en el ácido variaba entre 2 y 20 g por kg de ácido.

En un mezclador de tubería se mezclo de forma continua una corriente de aproximadamente 227 litros/min del ácido con sulfuro de hidrogeno en cantidad aproximadamente igual a 200 ppm. calculado sobre el ácido.

La mezcla se introdujo de forma continua en un recipiente de sedimentación de 68.000 litros. De este recipiente se retiró una corriente de 11 a 15 litros/min que rebosaba continuamente, y se introdujo en un sedimentador de segunda etapa, que también era un recipiente de 68.000 litros.

En el sedimentador de primera etapa se consiguio una concentración del material carbonoso igual a de 10 a 15 veces mayor y en el sedimentador de segunda etapa se logró una concentración adicional de 20 a 30 veces mayor. Las corrientes que rebosaban de ambos recipientes se combinaron e introdujeron en un sistema de concentración de ácido gastado, y desde allí se devolvieron a la instalación, para producir alcoholes a partir de olefinas. La corriente de salida por la parte in-

307096



5 ferior del sedimentador de segunda etapa consistio en un lodo concentrado de carbonó. Este lodo se mezcló con una corriente de purga procedente del sistema de concentración de ácido gastado, la cual consistia en ácido reconcentrado que tenia una concentración del 78% en peso. Esta mezcla se usó en la alconilación de olefinas con isoparafinas, para formar gasolinas alcoholadas.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 16 de Diciembre de 1.963 con el número 330.579, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

15

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:

20 1ª.- Procedimiento para purificar ácido sulfurico que contiene material carbonoso suspendido, el cual comprende añadir sulfuro de hidrógeno al ácido, y separar del ácido el material carbonoso coagulado.

2ª.- Procedimiento según el punto 1, en el que el sulfuro de hidrógeno se añade en forma de gas.

25 3ª.- Procedimiento según el punto 1 o 2, en el que el sulfuro de hidrógeno se añade en cantidad comprendida entre 10 y 1000 ppm.

30 4ª.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que el sulfuro de hidrogeno se añade en cantidad comprendida entre 100 y 500 ppm.

307096

31



5^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que el sulfuro de hidrógeno se añade en cantidad comprendida entre 100 y 300 ppm.

6^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que el ácido sulfúrico tiene una concentración de 20 a 35% en peso.

7^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que el ácido sulfúrico tiene una concentración de 30 a 50% en peso.

10 8^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 7, en el que el ácido sulfúrico tiene una concentración de 40 a 60% en peso.

15 9^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8, en el que el ácido sulfúrico contiene de 1 a 100 g de material carbonoso por kilo.

10^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, en el que el ácido sulfúrico contiene de 2 a 20 g de material carbonoso por kilo.

20 11^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 10, en el que el ácido sulfúrico contiene de 4 a 10 g de material carbonoso por kilo.

12^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 11, en el que el material carbonoso coagulado se separa del ácido por filtración.

25 13^o.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 12, en el que el material carbonoso coagulado se separa del ácido por sedimentación y decantación.

30 14^o.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 13, en el que el ácido sulfúrico a purificar ha sido utilizado en un procedimiento para la producción de al-

307096



cohol poniendo en contacto olefinas con ácido sulfúrico, hidrolizando los sulfatos de alcohol resultantes presentes en el ácido mediante la adición de agua, separando los alcoholes del del ácido sulfúrico usado que contiene material carbonoso suspendido, concentrando de nuevo el ácido sulfurico usado y reciclando dicho ácido nuevamente concentrado a la zona de contacto de las olefinas.

15^a.- Procedimiento para purificar ácido sulfurico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 MAR 1965

F. A.
Alberto de E. S. S. S.
F. A. S.